

## Potássio em Resíduos de Rochas Ornamentais e sua liberação por Tratamentos Químicos<sup>(1)</sup>

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

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

<sup>(2)</sup> Graduanda em Agronomia; Universidade Federal do Espírito Santo (UFES); Alegre; ES; Bolsista IC FAPES; laisbr@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Mestre em Produção Vegetal- UFES; Alegre; ES. ramiresmachado@hotmail.com.br; <sup>(4)</sup> Mestranda em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa (UFV); Viçosa; MG; Professor Adjunto, UFES; Alegre; ES. felipe.andrade@ufes.br

**RESUMO:** As reações de dissolução dos minerais silicatados em sua maioria é dependente das interações entre os íons e a superfície do mineral. Este estudo teve como objetivo avaliar a aplicação de tratamentos químicos (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) na liberação de potássio em resíduos de rochas ornamentais. Os experimentos seguiram esquema fatorial 2x3x5 com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2); três soluções extratoras (ácido clorídrico - HCl, ácido nítrico - HNO<sub>3</sub>, hidróxido de sódio - NaOH); e cinco doses das soluções extratoras (0; 0,6; 1,2; 2,4 e 4,8 mol L<sup>-1</sup>). A aplicação das soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) aumentaram a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais.

**Termos de indexação:** Solubilização Mineral; Extração.

### INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva da indústria de rochas ornamentais tem uma grande importância econômica no estado do Espírito Santo. São inclusive como componentes dessa cadeia setores de extração e beneficiamento de mármore, granito, diorito e o gnaisse.

Do ponto de vista mineralógico, os resíduos silicáticos são constituídos basicamente por quartzo, feldspatos e micas. Apesar da lenta solubilização da maioria dos resíduos de rochas ornamentais, estes podem contribuir como fonte de nutrientes para as plantas, dependendo da quantidade e reatividade do mineral envolvido. Este mecanismo de liberação é controlado pela ação do intemperismo, onde várias reações químicas favorecem a liberação do nutriente, tendo como fatores atuantes nesse processo o pH, a temperatura, a composição das soluções extratoras e a própria mineralogia do resíduo (MARTINS et al., 2004).

A maioria das reações de dissolução dos minerais silicatados depende das interações entre os íons na superfície do mineral. Essas interações de superfície envolvem grupos oxi-hidróxidos com

H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, e ligantes como ânions de ácidos fracos, que dominam as reações de dissolução (BIBER et al., 1994). O pH é um dos fatores que controla a taxa de dissolução de um mineral (MALMSTROM & BRANWART, 1997), sendo seu papel relacionado a adsorção de íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> nas superfícies minerais (BLUM e LASAGA, 1988).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de tratamentos químicos (soluções de HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) na liberação de potássio em resíduos de rochas ornamentais.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas duas amostras de lama abrasiva oriundas do corte de rochas ornamentais, na cidade de Cachoeiro do Itapemirim – ES, e denominado R1 e R2. Os resíduos de rochas coletados foram secos em estufa, passados em peneiras de 48 mesh e caracterizados quimicamente por fluorescência de raios-X (tabela 01).

O difratograma de Raios-X (DRX) da amostra, obtido pelo método do pó, foi realizado em equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados entre 4 a 50° 2 $\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### Tratamentos e amostragens

O experimento foi conduzido em laboratório e seguiu um esquema fatorial 2x3x5 com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2), três soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH), e cinco doses das soluções extratoras (0; 0,6; 1,2; 2,4 e 4,8 mol L<sup>-1</sup>).

Foram adicionados, em tubos de centrífuga, 4 g do resíduo, e 40 mL da solução extratora nas diferentes concentrações. Em seguida as amostras

foram agitadas em agitador orbital a 175 rpm por 10 minutos e deixadas em repouso por 6, 12, 24 e 48 horas. Após cada período de repouso o sobrenadante foi coletado, onde se determinou, por fotometria de chama (EMBRAPA, 1997), o teor de potássio liberado por cada solução extratora.

### Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (resíduos e soluções extratoras) foram desdobrados em contrastes ortogonais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando os resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2) observa-se diferença nos teores de óxidos, principalmente para os óxidos de silício, alumínio, ferro, potássio e cálcio (**Tabela 1**), e esses teores variam de acordo com a composição mineralógica das rochas que compõem esses resíduos.

A proporção de óxidos de alumínio em R1 (10,8 %) é aproximadamente 14,3 % menor quando comparado ao R2 (12,6 %). O  $Al_2O_3$  esta provavelmente associado com o  $SiO_2$  e óxidos alcalinos e alcalinos terrosos para formar as fases feldspáticas. A alumina esta em sua maior parte combinada formando as estruturas cristalinas dos aluminossilicatos e minerais micáceos.

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

Composição	Resíduo 1	Resíduo 2
	----- dag kg <sup>-1</sup> -----	
$SiO_2$ <sup>1/</sup>	68,7	60,8
$Al_2O_3$ <sup>2/</sup>	10,8	12,6
$Fe_2O_3$ <sup>3/</sup>	5,2	7,9
$P_2O_5$ <sup>4/</sup>	0,15	0,33
$TiO_2$ <sup>4/</sup>	0,18	0,76
$Na_2O$ <sup>3/</sup>	2,3	3,2
$K_2O$ <sup>3/</sup>	3,4	2,6
$CaO$ <sup>2/</sup>	1,8	3,7
$MgO$ <sup>3/</sup>	0,29	1,2

<sup>1/</sup> Gravimetria; <sup>2/</sup> Absorção Atômica com chama com  $C_2H_2/N_2O/ar - CaO, Al_2O_3$ ; <sup>3/</sup> Absorção Atômica com chama com  $C_2H_2/ar$ ; <sup>4/</sup> Absorção Molecular-UV visível.

O resíduo 1 (R1) apresenta em sua composição mineralógica quartzo; as micas: dickita e illita; feldspatos plagioclásios albíta e anortita; feldspatos-K: ortoclásio e microclínio.

O resíduo (R2) apresenta em sua composição mineralógica Hornblenda, do grupo dos anfibólios, além de todos os outros apresentados por R1, porém apresentando picos de menor intensidade.

As médias das concentrações de potássio

extraído dos resíduos de rochas (R1 e R2) em função da aplicação de HCl,  $HNO_3$  e NaOH, em diferentes tempos de coleta, são apresentados na **tabela 2**.

A liberação de potássio pelos resíduos no experimento do ataque químico, foi significativamente superior em R1 quando comparado a R2 (**Tabela 2**), como confirmado pelo contraste C1 (R1 vs R2 **Tabela 3**).

Características como composição química, mineralogia, superfície específica e solução extratora estão diretamente envolvidas na facilidade ou resistência de liberação de potássio pelos resíduos. Como a mineralogia e a granulometria dos resíduos são semelhantes, a composição química foi fator importante para os melhores resultados encontrados no R1.

Observa-se maior teor de  $K_2O$  presente em R1 ( $3,4 \text{ dag kg}^{-1}$ ) quando comparado ao R2 ( $2,6 \text{ dag kg}^{-1}$ ) (**Tabela 2**). As diferenças proporcionais (R1/R2) entre os teores médios de potássio extraído (6h = 36 %; 12h = 38 %; 24h = 29,8 %; 48h = 15,6 %) foi semelhante à diferença observada entre a composição química (R1/R2 = 30,7 %) dos resíduos, indicando que a diferença encontrada realmente relacionada a composição química dos resíduos.

O potássio extraído, possivelmente, foi proveniente dos feldspatos (ortoclásio e microclínio) e micas (illita). Quando em contato com as soluções extratoras, minerais que possuem potássio em sua estrutura, pelo excesso de cátions no meio tendem a trocar os íons potássio por outros cátions presentes na solução como  $H^+$ ,  $Na^+$ , entre outros (MARTINS et al., 2004).

O R1 liberou em média maior quantidade de potássio quando comparado com R2, independentemente da solução utilizada. A aplicação dos ácidos (HCl e  $HNO_3$ ) proporcionou maior liberação de potássio quando comparado à base (NaOH), conforme observado nos contrastes C2 e C3 (HCl +  $HNO_3$  vs NaOH, **Tabela 3**) em ambos os resíduos. Os contrastes C4 e C5 (HCl vs  $HNO_3$ , **Tabela 3**) demonstram que o ácido nítrico foi estatisticamente superior ao ácido clorídrico na liberação de potássio dos resíduos R1 e R2, respectivamente.

O ácido nítrico tem um poder de oxidação mais elevado que as demais soluções extratoras, por isso os melhores resultados obtidos. Devido a este maior poder de oxidação, este poder oxidar partes da estrutura cristalina dos minerais, alterando a valência de silício e/ou alumínio, resultando na desestruturação da rede cristalina e a saída do potássio.

A eficiência do ácido nítrico em extrair potássio dos resíduos pode também estar relacionada ao seu



poder de extração de formas não trocáveis de potássio. NACHTIGALL & VAHL (1991) encontraram alto valor de coeficientes de correlação entre o potássio não trocável extraído com  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  fervente e o potássio absorvido pelas plantas de milho e azevém em cultivos sucessivos. Segundo vários autores (MELO et al., 1995; MELO et al., 2000; CASTILHOS et al., 2002), a reserva de potássio não trocável é determinada principalmente pelo material de origem e estágio de desenvolvimento dos minerais e a presença de minerais primários como micas e feldspatos potássicos.

Em relação ao tempo de contato com as soluções extratoras, as maiores extrações de potássio ocorreram com 24 e 48 horas de ataque químico, em R1 e R2. Foram extraídos, em média, 1,94 e 2,08 % do potássio contido em R1 e R2 respectivamente, após 24 e 48 horas de ataque químico. A solubilidade de minerais como hornblenda, presente apenas em R2, explica este comportamento, pois se trata de um anfibólio, mineral mais facilmente intemperizado quando comparado a feldspatos potássicos como microclínio e ortoclásio.

### CONCLUSÕES

A aplicação das soluções extratoras (HCl,  $\text{HNO}_3$  e NaOH) aumentaram a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais;

O ácido nítrico foi mais eficiente em liberar K para solução;

O resíduo 1 liberou maior quantidade de potássio quando comparado ao resíduo 2.

### AGRADECIMENTOS

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

### REFERÊNCIAS

BIBER, M.V.; AFONSO, M.S. & STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: IV Inhibition of the dissolution of oxide minerals. **Geochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 1999-2010, 1994.

BLUM, A. & LASAGA, A. Role of surface speciation in low-temperature dissolution of minerals. **Nature**, London, v. 331, p. 431-433, 1988.

CASTILHOS, R.M.V.; MEURER, E.J.; KÄMPF, N. & PINTO, L.F.S. Mineralogia e fontes de potássio em

solos no Rio Grande do Sul cultivados com arroz irrigado. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:579-587, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Ministério da Agricultura e do abastecimento: Rio de Janeiro, 1997. 212p

MALMSTRÖM, M. & BANWART, S. Biotite dissolution at 25 ° C: The pH dependence rate and stoichiometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 61, p. 2779-2799, 1997.

MARTINS, J.C.; MARTINS, E.S. & REATTO, A. **Revisão de intemperismo de micas** – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, p.48. 2004.

MELO, V.F.; BARROS, N.F.; COSTA, L.M.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Formas de potássio e de magnésio em solos do Rio Grande do Sul, e sua relação com o conteúdo na planta e com a produção em plantios de eucalipto. **R. Bras. Ci. Solo**, 19:165-171, 1995.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. & SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:269-284, 2000.

NACHTIGALL, G.R. & VAHL, L.C. Capacidade de suprimento de potássio dos solos da região Sul do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, 15:37-42, 1991.

**Tabela 2** - Médias das concentrações de potássio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) extraído dos resíduos de rochas (R1, R2), em função da aplicação de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH), em diferentes tempos e temperaturas

Solução	Dose ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Ataque Químico			
		Resíduo 1			
		6h	12h	24h	48h
HCl	0	251,67	217,67	220,33	219,33
	0,6	587,00	552,33	615,33	604,67
	1,2	478,00	440,33	499,00	501,00
	2,4	335,67	335,33	382,67	387,33
	4,8	211,00	215,67	263,00	281,33
$\text{HNO}_3$	0	216,00	209,67	233,00	213,33
	0,6	799,33	774,67	822,00	795,67
	1,2	814,00	780,67	854,00	831,33
	2,4	825,33	793,67	891,33	896,67
	4,8	833,00	792,00	892,67	933,67
NaOH	0	176,33	217,00	241,00	236,00
	0,6	353,33	646,33	686,33	672,67
	1,2	629,33	636,33	679,67	691,67
	2,4	551,33	552,00	582,33	600,33
	4,8	363,67	362,67	358,00	357,67
		Resíduo 2			
HCl	0	152,33	143,00	155,00	155,67
	0,6	413,33	389,33	439,33	528,00
	1,2	352,33	365,67	457,67	515,33
	2,4	303,33	306,33	392,67	459,00
	4,8	242,33	244,67	329,00	360,00
$\text{HNO}_3$	0	153,33	141,00	155,67	158,00
	0,6	505,33	461,33	525,67	541,67
	1,2	531,00	531,67	600,33	703,00
	2,4	569,33	581,67	790,67	979,67
	4,8	676,00	742,33	836,67	1047,33
NaOH	0	146,33	146,33	154,33	164,33
	0,6	416,67	398,00	447,33	437,67
	1,2	403,67	402,00	425,00	437,00
	2,4	359,33	346,67	370,00	379,33
	4,8	244,67	236,00	255,67	256,00

**Tabela 3** - Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio extraído considerando os resíduos (R) e soluções (HCl,  $\text{HNO}_3$ , NaOH), para cada tratamento

Resíduo	Solução	C1	C2	C3	C4	C5
R1	HCl	1	1	0	1	0
	$\text{HNO}_3$	1	1	0	-1	0
	NaOH	1	-2	0	0	0
R2	HCl	-1	0	1	0	1
	$\text{HNO}_3$	-1	0	1	0	-1
	NaOH	-1	0	-2	0	0
Contrastes Analisados						
		(mg $\text{kg}^{-1}$ )				
Ataque Químico	6h	391,1**	240,6**	151,5**	-324,9**	-194,3**
	12h	418,1**	56,7**	169,8**	-317,9**	-201,8**
	24h	377,1**	115,7**	275,6**	-342,5**	-227,1**
	48h	220,1**	109,5**	419,8**	-335,4**	-282,3**

C1 = R1 vs R2; C2 = HCl +  $\text{HNO}_3$  vs NaOH; C3 = HCl +  $\text{HNO}_3$  vs NaOH; C4 = HCl vs  $\text{HNO}_3$ ; C5 = HCl vs  $\text{HNO}_3$ ; \*\* e \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.