

# **Caracterização química de rochas para serem utilizadas como rochagem ou mineralização do solo**

## **Chemical characterization of rocks to be used as rock stone or soil mineralization**

**Inês Gomes Fraga**

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Química

**José Antônio Pires de Mello**

Supervisor, Engenheiro Químico

**Kátia de Cassia Barbosa Alexandre**

Colaborador, Licenciada em Química

### **Resumo**

A agricultura brasileira experimentou um grande desenvolvimento nos últimos 100 anos, alcançando aumentos significativos na produtividade de muitas culturas, principalmente nas últimas três décadas. Isso ocorreu devido às inovações tecnológicas decorrentes das pesquisas e da disseminação do uso das técnicas desenvolvidas. Um dos componentes mais importantes para esse desenvolvimento da agricultura, principalmente no que se refere ao aumento da produtividade agrícola, foram as pesquisas em fertilidade do solo e as inovações científicas e tecnológicas que permitiram o uso eficiente de corretivos e fertilizantes na agricultura brasileira. A análise da composição elementar de matrizes orgânicas ou inorgânicas requer abordagens de preparação de amostra que incluem a dissolução parcial ou total da amostra antes da análise instrumental. Isso envolve a digestão da amostra, extração e preparação das espécies químicas antes da análise. Métodos de digestão da amostra, como decomposição seca ou úmida em sistemas abertos ou fechados, utilizando placa elétrica, ultrassônica ou radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas) são essenciais para a digestão de substâncias inorgânicas, antes de sua análise.

**Palavras chave:** análise química, rochagem, fertilizantes, solo, via-úmida, placa elétrica, ultrassônica ou radiante.

### **Abstract**

Brazilian agriculture has experienced great development during the last 100 years, achieving significant increases in the productivity of many crops, especially in the last three decades. This was due to technological innovations resulting from research and the dissemination of the use of the developed techniques. One of the most important components for this development of agriculture, especially about increased agricultural productivity, was research in soil fertility and scientific and technological innovations that allowed the correctives and fertilizers in Brazilian agriculture. Elemental composition analysis of organic or inorganic matrices requires sample preparation approaches that include partial or total dissolution of the sample prior to instrumental analysis. These involve the sample digestion, extraction, and preparation of the chemical species before the analysis. Methods of sample digestion, such as dry or wet decomposition in open or closed vessels, using electric, ultrasonic, or radiant plate (infrared, ultraviolet and microwave) are essential for the digestion of inorganic substances, before analysis.

**Key words:** Chemical analysis, rocking, fertilizer, soil, wet chemistry, electric plate, ultrasonic, radiant.

## 1. Introduction

A agricultura brasileira experimentou grande desenvolvimento durante os últimos 100 anos, obtendo aumentos significativos na produtividade de grande número de culturas, notadamente nas últimas três décadas. Isto deve-se a inovações tecnológicas resultantes de inúmeras pesquisas e da difusão do uso dessas técnicas. Um dos componentes mais importantes para esse desenvolvimento da agricultura, principalmente no que diz respeito ao aumento da produtividade agrícola, foi a pesquisa em fertilidade do solo e as inovações científicas e tecnológicas que permitiram o uso eficiente de corretivos e de fertilizantes na agricultura brasileira.

O solo, formado por aglomerados minerais e matéria orgânica da decomposição de animais e plantas, é essencial para a plantação de vários alimentos. Sua fertilidade interfere diretamente nas plantações, pois a quantidade de nutrientes presentes no solo impacta diretamente na produção agrícola. Solos ricos em nutrientes possuem grande fertilidade, fato positivo para as plantações. Quando os solos são pobres em nutrientes, necessitam de adaptações para o cultivo. Nesse sentido, várias técnicas agrícolas foram desenvolvidas para alterar o solo e adequá-lo para as plantações. O boro (B) é importante para a polinização e desenvolvimento de frutos e essencial para a absorção e uso do cálcio. A deficiência de boro resulta em pobre florescimento e polinização, além de frutos de tamanho reduzido. O fósforo (P) é essencial para a divisão e crescimento celular da planta. É especialmente importante no desenvolvimento radicular, comprimento da inflorescência, duração da floração, tamanho da folha e maturação do fruto. Influencia positivamente na coloração da casca, uma característica de grande importância para o mercado consumidor. Embora o magnésio (Mg) não seja exigido em grandes quantidades, sua deficiência poderá provocar redução no desenvolvimento, desfolha prematura e, em decorrência, diminuição da produção. Adubações com altas doses de cálcio e de potássio diminuem a absorção de magnésio, motivo pelo qual deve ser verificada, antecipadamente, a relação potássio/cálcio/magnésio. A rocha, quando passa por processos intempéricos, forma camadas de materiais desagregados onde se formam os solos, processo que recebe o nome de pedogênese (Carneiro et al., 2019). O material liberado torna possível a vida de plantas e pequenos animais que por sua vez contribuem para a decomposição, ao formar o húmus. A moderna preocupação com uma Terra sustentável levou as Geociências a migrar do conceito de solos como “materiais inertes e inconsolidados” utilizados na engenharia para a ideia dinâmica dos solos como a pele viva do planeta, ou pedosfera. Essa visão, mais próxima da dos ecologistas (Warshall, 2000), reúne ainda os pontos-de-vista da fertilidade, resistência à erosão e suporte físico, tão importantes para uma agricultura sustentável. Nessa concepção, focalizam-se os quatro componentes do solo: (a) materiais inorgânicos resultantes do intemperismo dos minerais; (b) gases procedentes da atmosfera e da atividade química e biológica no solo; (c) líquidos na forma de soluções que participam de todos os processos; (d) materiais orgânicos representados por seres vivos e matéria orgânica morta. Com efeito, além da matéria orgânica, cuja presença pode ser extremamente variável, devemos levar em conta os gases e líquidos que compõem o solo, essenciais para a sustentação da vida. O húmus nos solos, além de representar nutrientes armazenados de modo seguro para sustentar a vida, são também um modo de reter carbono na forma de moléculas complexas, e evitar seu retorno à atmosfera. O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos e biocombustíveis do mundo, porém, ao mesmo tempo, é altamente dependente da importação de matérias-primas para a formulação de fertilizantes, tendo

implicação direta nos custos de produção e na competitividade da agricultura. A busca por produtos com a capacidade de fornecer nutrientes em consonância com a demanda nutricional das culturas em sistemas de produção agrícola e que promovam benefícios como o condicionamento físico e a remineralização do solo, adquire grande importância para o futuro da produção agrícola brasileira. Recentemente, diversos trabalhos de prospecção, estudos mineralógicos e petrográficos, e experimentos para avaliação da eficiência agrônômica, segurança ambiental e dos alimentos têm possibilitado a seleção e recomendação de fontes com potencial de uso. Aliado a isso, foi aprovado pelo Congresso Nacional Brasileiro um projeto de lei que alterou a lei dos fertilizantes (Lei nº 6.894/1980). Após a sanção pela Presidência da República, a lei nº 12.890, 10 de dezembro de 2013, inseriu os remineralizadores como uma categoria de insumos passível de uso na agricultura. Por fim, em março deste ano foi aprovada a Instrução Normativa Nº 5 que estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Assim, após os avanços obtidos nas duas edições anteriores do evento, em 2009 (Brasília/DF) e 2013 (Poços de Caldas/MG), a realização do III Congresso Brasileiro de Rochagem adquire grande importância na consolidação desta tecnologia, no avanço do conhecimento, na divulgação do tema e no apoio ao desenvolvimento de políticas públicas. Nesta terceira edição foram tratados os seguintes temas: (i) normatização para o uso de remineralizadores; (ii) prospecção de remineralizadores de solo; (iii) intemperismo de minerais e liberação de nutrientes; (iv) interação mineral e microrganismos; (v) avaliação da eficiência agrônômica de remineralizadores e (vi) desenvolvimento de produtos à base de remineralizadores de solo e perspectivas futuras. (Embrapa, 2016) A análise de composição elementar de matrizes orgânicas ou inorgânicas requer abordagens de preparação da amostra que incluam dissolução parcial ou total da amostra antes da análise instrumental. Estes envolvem a digestão da matriz e extração e preparação dos analitos antes da análise. Métodos de digestão da amostra, como decomposição seca ou úmida em sistemas abertos ou fechados, utilizando chapa elétrica, ultrassônicas ou radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas) são essenciais para a digestão de substâncias inorgânicas, antes de sua análise.

Os métodos de digestão podem ser efetivamente aplicados para análise elementar em todos os tipos de amostras (amostras de solo, rochas, plantas, biológicas e de água) e representam um passo crucial em muitos métodos analíticos para a análise de metais e outros compostos inorgânicos. Avanços na digestão da amostra ao longo das últimas décadas foram propostos, incluindo calcinação, digestão úmida, digestão de micro-ondas, irradiação ultravioleta, ultrassom das amostras a fim de transferir os elementos para solução, antes da determinação usando várias ferramentas analíticas, como cromatografia de íon (IC), espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Neste relatório complementar, apresentamos os resultados das avaliações experimentais realizadas no período de outubro-novembro de 2021. Segundo o objetivo deste trabalho, que é determinar a fração mássica do elemento tóxico mercúrio (% m/m) e as

frações mássicas dos, definidos na Instrução Normativa MAPA Nº 53/2016 – REMINERALIZADORES Lei 6.894/1980 alterada pela Lei 12.890/2013 para a Rochagem do solo. Rochas de feldspato foram digeridas e analisadas por ICP OES e ICP-MS, este último foi incluído no relatório, devido à baixa concentração o analito em questão, a fim de verificar se suas concentrações são adequadas para uso como um agente de fertilização do solo. Vários materiais de referência (MRs) de rochas feldspato foram utilizados para a validação do método proposto para K e para Hg foi utilizado padrão rastreado com certificação.

## **2. Experimental**

### **2.1. Instrumental**

Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Horiba Jobin Yvon modelo Ultima II e espectrômetro de massas Agilent 7700 séries ICP-MS.

### **2.2. Metodologia**

O procedimento de decomposição das amostras e do padrão da adição recuperação materiais de referência certificados (K) e Padrões Ultra Scientific (Analytical Solution) Lote: P00139, foi realizado utilizando aquecimento em chapa elétrica. Uma alíquota de cada amostra de rocha feldspato foi transferida para um recipiente de reação. A digestão foi realizada com uma mistura dos ácidos HCl, HF, HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> para K, Pb e com (água régia) (mistura dos ácidos nítrico e clorídrico) para determinação de Cd, Hg e As.

## **3. Resultados e Discussões**

Os resultados das digestões das amostras de rocha e dos padrões utilizados nas adições recuperações materiais de referência (MRs) estão apresentados na Tabela 1. Podemos observar uma excelente recuperação dos padrões de 0,050 mg L<sup>-1</sup> e 0,100 mg L<sup>-1</sup> de Hg, já no relatório anterior enfatizamos que para K nos MRs, 103% para o MRC IPT 53 e 106% para o MRC IPT 319285. Cabe ressaltar a qualidade dos dados analíticos, representada pelos baixos valores de desvios padrão. Em relação ao teor médio de K<sub>2</sub>O (9,38% ± 0,04% m/m), podemos observar que a amostra de feldspato atende aos requisitos desejáveis da Instrução Normativa MAPA Nº 53/2016.

Tabela 1. Resultados da determinação da fração mássica de K (% m/m) na amostra de feldspato I416 e da recuperação de K (% m/m) nos MRs MRC IPT 53 e MRC IPT 319285 (n=5). Resultados descritos no relatório anterior.

Amostra	K %	K <sub>2</sub> O %	% K <sub>2</sub> O média	DP	RSD %	Valor certificado (%K <sub>2</sub> O)	Recuperação %
MRC IPT 53-1	10,39	12,51					
MRC IPT 53-2	10,54	12,69					
MRC IPT 53-3	10,22	12,31	12,47	0,16	1,32	12,10	103
MRC IPT 53-4	10,21	12,30					
MRC IPT 53-5	10,38	12,50					
MRC IPT 319285-1	2,40	2,89					
MRC IPT 319285-2	2,45	2,95					
MRC IPT 319285-3	2,46	2,97	2,91	0,04	1,45	2,74	106
MRC IPT 319285-4	2,41	2,90					
MRC IPT 319285-5	2,38	2,87					
I416-1	7,74	9,33					
I416-2	7,76	9,35					
I416-3	7,82	9,42	9,38	0,04	0,43		
I416-4	7,82	9,42					
I416-5	7,80	9,40					

Ainda de acordo com a Instrução Normativa MAPA Nº 53/2016, alguns elementos são indesejáveis e não devem estar presentes na amostra acima de determinados limites estabelecidos (As: 15 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 10 mg kg<sup>-1</sup>, Hg: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, e Pb: 200 mg kg<sup>-1</sup>). No caso da amostra de feldspato I416, foram encontrados os seguintes valores de fração mássica (mg kg<sup>-1</sup>): As = 1,9 ± 0,1; Pb = 5,6 ± 0,5; Cd = 6,4 ± 0,4; Hg <3 (valor para Hg, indicado no relatório anterior).

Tabela 2. Resultados da determinação da fração mássica de Hg (mg Kg<sup>-1</sup> m/m) na amostra de feldspato I416 e da recuperação de Hg (% m/m) nos padrões utilizados nas adições recuperação. Padrões Ultra Scientific (Analytical Solution) Lote: P00139 (n=4).

Amostra	Hg mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup> média	mg L <sup>-1</sup>	DP	RSD %	Valor certificado Hg (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação %
Padrão 0,050			0,053			0,050	105,9
Padrão 0,050			0,051			0,050	102,7
Padrão 0,100			0,103			0,100	103,2
Padrão 0,100			0,103			0,100	103,3
10 ppb			10,2			10,00	102,0
I416-1	0,07						
I416-2	0,05						
I416-3	0,09	0,07		0,02			
I416-4	0,09						

Ainda de acordo com a Instrução Normativa MAPA N° 53/2016, alguns elementos são indesejáveis e não devem estar presentes na amostra acima de determinados limites estabelecidos (As: 15 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 10 mg kg<sup>-1</sup>, Hg: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, e Pb: 200 mg kg<sup>-1</sup>). Para esse relatório, no caso da amostra de feldspato I416, foram encontrados os seguintes valores de fração mássica (mg kg<sup>-1</sup>): Hg = 0,07 ± 0,02.

#### 4. Conclusão

Os resultados indicam que a amostra de feldspato utilizada, anteriormente, no primeiro ensaio para o analito Hg não foi satisfatório a avaliação, por ICP OES, no entanto nesse segundo relatório apresenta as qualidades adequadas necessárias e mínimas para ser uma candidata a rocha remineralizadora, pois os valores de fração mássica obtidos para Hg, atendem o estabelecido na legislação. Análise realizada por espectrometria de massas - ICP-MS.

#### 5. Agradecimentos

Ao meu orientador Sr. José Antônio Pires de Mello, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela valiosa correção do texto, a Kátia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

#### 6. Referências Bibliográficas

Remineralizadores - Lei n° 6.894/1980, alterada pela Lei n° 12.890/2013

Instrução Normativa MAPA n° 53/2016

Instrução Normativa (IN) – n° 5/2016