

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO USO DE SUBPRODUTO DE
MINERAÇÃO PARA REMINERALIZAÇÃO DO SOLO DEGRADADO**

Kenzo Lucca Furquim Nakamura

Prof. Dra. Vania S. Rosolen

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Kenzo Lucca Furquim Nakamura

AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO USO DE
SUBPRODUTO DE MINERAÇÃO PARA
REMINERALIZAÇÃO DO SOLO DEGRADADO

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de
Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenharia Ambiental.

Rio Claro - SP

2024

N163a

Nakamura, Kenzo Lucca Furquim

Avaliação da potencialidade do uso de subproduto de mineração para remineralização do solo degradado / Kenzo Lucca Furquim Nakamura. -- Rio Claro, 2024

44 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Engenharia Ambiental)
- Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas,
Rio Claro

Orientador: Vania Silvia Rosolen

1. Remineralização. 2. Solo degradado. 3. Pó de rocha. 4. Economia Circular. 5.
Agrícola. I. Título.

Kenzo Lucca Furquim Nakamura

AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO USO DE
SUBPRODUTO DE MINERAÇÃO PARA
REMINERALIZAÇÃO DO SOLO DEGRADADO

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de
Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenharia Ambiental.

Comissão Examinadora

Vania Silva Rosolen (orientador)

Luis Locatelli

Marcus Cesar Avezum Alves de Castro

Rio Claro, 09 de dezembro de 2024

Agradecimentos

Durante a jornada acadêmica, fui privilegiado por contar com o apoio de pessoas que foram fundamentais para a realização deste curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio do processo nº 2022/10812-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Cuius concessão da bolsa de Iniciação Científica possibilitou a realização deste projeto, reafirmando o importante papel no suporte à pesquisa e no avanço do conhecimento científico. Meus agradecimentos à minha orientadora, Vania Rosolen, e ao mestrando Luis Locatelli, por toda a dedicação, orientação e contribuições ao desenvolvimento deste trabalho.

Grato aos companheiros de jornada, que estiveram ao meu lado ao longo deste ciclo, especialmente aos moradores da República Refúgio, que se tornaram minha segunda família, passando pelas fases boas e difíceis juntos, colecionando lembranças que fizeram dessa trajetória mais leve e significativa. E aos meus amigos de longa data pelos momentos genuínos de amizade e apoio durante esses anos. À minha namorada, Elisa, cujo companheirismo, paciência e incentivo foram fundamentais para estar aqui hoje. Sua presença, como sempre, me deu forças para seguir em frente e enfrentar os desafios com coragem e determinação. Também à minha família, Elcio, Eliza e Vicente, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo suporte e inspiração. Em especial, ao meu avô Hisao, aos 83 anos, nunca faltou com carinho, compreensão e apoio em cada etapa desta jornada.

Por fim, reconheço a importância da UNESP com seu ensino de qualidade, que me proporcionaram a oportunidade de formação pessoal e profissional que farão parte da minha vida para sempre.

A todos que, direta ou indiretamente, me apoiaram e motivaram ao longo deste percurso, o meu mais sincero "muito obrigado".

Resumo

A economia da região central do estado de São Paulo está fortemente vinculada à atividade agrícola, com destaque para a produção de biocombustíveis, especialmente a partir do cultivo de cana-de-açúcar. O manejo agrícola intensivo, frequentemente aliado ao uso de agroquímicos, acelera a degradação física e química do solo, aumentando a necessidade de fertilizantes. Esse processo é ainda mais acentuado em solos de clima tropical úmido, que, devido à alta lixiviação e acidez, são particularmente impactados pelos elevados índices de precipitação. A vulnerabilidade do solo à erosão aumenta após o corte e colheita da cana, quando fica exposto aos agentes erosivos, resultando na perda da camada superficial enriquecida em matéria orgânica, o que torna necessário o uso de fertilizantes sintéticos. Uma técnica alternativa e sustentável é a remineralização do solo por meio da adição de pó de rocha, que libera nutrientes de forma gradual, restaurando as propriedades químicas e físicas do solo sem prejudicar o equilíbrio ambiental e biológico, contribuindo assim para a sustentabilidade agrícola. No entanto, o pó de rocha gerado pelo processo de beneficiamento, muitas vezes armazenado inadequadamente, pode causar impactos ambientais, como a modificação da paisagem, bloqueio de drenagem e emissão de partículas na atmosfera. Portanto, o uso adequado desse resíduo de mineração como remineralizador não só traz benefícios agrícolas, mas também ajuda a mitigar os impactos ambientais, promovendo uma prática agrícola mais sustentável e alinhada aos princípios da economia circular. O foco principal deste estudo foi avaliar a viabilidade do reuso desses resíduos, com ênfase na sustentabilidade e na busca por alternativas que promovam a recuperação do solo.

Palavra-chave: Remineralização, Solo degradado, Pó de rocha., Economia Circular, Atividade agrícola.

Abstract

The economy of the central region of São Paulo is strongly associated to agricultural activities, with a focus on the production of biofuels, particularly from sugarcane cultivation. Intensive agricultural practices, often combined with the use of agrochemicals, accelerate the physical and chemical degradation of the soil, increasing the need for fertilizers. This process is exacerbated in tropical humid soils, which, due to high leaching and acidity, are particularly impacted by high precipitation levels. Soil vulnerability to erosion increases after the cutting and harvesting of sugarcane, when the soil is exposed to erosive agents, resulting in the loss of the organic matter-enriched topsoil and necessitating the use of synthetic fertilizers. An alternative and sustainable technique is soil remineralization through the addition of rock dust, which gradually releases nutrients, restoring the chemical and physical properties of the soil without harming the environmental and biological balance, thus contributing to agricultural sustainability. However, the rock dust generated by the beneficiation process, often stored inadequately, can cause environmental impacts, such as landscape modification, drainage blockages, and particulate emissions into the atmosphere. Therefore, the proper use of this mining waste as a remineralizer not only provides agricultural benefits but also helps mitigate environmental impacts, promoting more sustainable agricultural practices in line with the principles of the circular economy. The focus of this study was to evaluate the feasibility of reusing these residues, with an emphasis on sustainability and the search for alternatives that promote soil recovery.

Keywords: Remineralization, Degraded soil, Rock dust, Circular economy, Agricultural activity.

SUMÁRIO

1. Introdução	7
1.1. O uso de pó de rocha no solo: exigências e regulamentação	8
2. Objetivos	10
3. Materiais e Métodos	10
3.1. Montagem dos vasos	11
3.2. Coleta de amostras de água de lixiviação dos vasos	12
3.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasmas Indutivamente Acoplado	13
3.4. Caracterização do solo inicial e após 6 meses de uso do remineralizador	14
3.5. Caracterização mineralógica por Difratomia de Raios-X (DRX)	15
3.6. Análise estatística dos dados	17
4. Resultados e Discussão	19
4.1. Composição química total do remineralizador obtida por FRX.....	19
4.2. Caracterização mineralógica por Difratomia de Raios-X (DRX)	20
5. Conclusão	35
6. Referências	38
ANEXO 1 - Clay Mineral Identification Flow Diagram.....	43

1. Introdução.

A economia do município de Rio Claro - SP, área de estudo deste projeto, está fortemente ligada ao cultivo de cana-de-açúcar para produção de biocombustível. O manejo agrícola baseado no uso de agroquímicos e a intensificação do plantio contribuem para acelerar a degradação do solo pela erosão hídrica. A erosão acelerada demanda maior uso de fertilizantes que tende a ser mais frequente em razão das características intrínsecas dos solos do trópico úmido, altamente lixiviados e ácidos resultantes dos altos índices de pluviosidade. O solo agrícola é mais susceptível porque em uma época do ano, principalmente após o corte e colheita, o solo fica exposto ao maior impacto dos agentes erosivos. O resultado é a perda da camada superficial enriquecida em matéria orgânica tornando necessário o aumento da frequência do uso de fertilizantes sintéticos após cada colheita. Uma técnica de manejo do solo que apresenta grande potencial de aumentar a qualidade natural do solo e ambiental é o processo de remineralização através da adição de pó de rocha. Quando adicionado ao solo, os minerais primários em decomposição liberam nutrientes de forma gradual, podendo então restaurar as propriedades químicas e físicas do solo, sem que afete o equilíbrio ambiental e biológico (THEODORO *et al.*, 2006).

O pó de rocha resultante do processo de beneficiamento muitas vezes não tem um uso específico designado, e acaba sendo armazenado ao ar livre, formando pilhas de material, como ilustrado na Figura 1. O armazenamento dessas partículas finas em áreas abertas pode acarretar diversos impactos ambientais, incluindo a modificação da paisagem, bloqueio dos canais de drenagem devido ao acúmulo das partículas finas e a emissão de partículas na atmosfera comprometendo a qualidade do ar (ALMEIDA E SAMPAIO, 2002).



Figura 1: Processo de beneficiamento do minério ao ar livre

1.1. O uso de pó de rocha no solo: exigências e regulamentação

A obtenção de licença ambiental para a comercialização de pó de rocha implica na necessidade de adquirir a devida autorização dos órgãos estaduais de vigilância ambiental para a aplicação do novo insumo. Esse processo envolve uma avaliação criteriosa da segurança ambiental e da qualidade dos produtos agrícolas resultantes, particularmente devido à possível presença de metais pesados ou substâncias tóxicas que podem estar contidas em certos subprodutos (BRASIL, 2016).

A Lei Nº 12.890 de 10 de dezembro de 2013 altera a Lei Nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980 e inclui os remineralizadores como uma categoria de insumo agrícola, classificado em seu art. 3 os remineralizadores como:

Material de origem mineral que tenha 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 para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo (BRASIL, 2013).

A Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016, estabelece as regras sobre definições, classificações, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propagando dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados para a agricultura. Sendo que no Art. 4. em sua seção III, apresenta as especificações e garantias mínimas que o produto deve ter para uso como remineralizadores, sendo:

1. Análise granulométrica, os remineralizadores devem ser classificados quando a sua natureza física (filler, pó ou farelo), conforme apresentado na tabela 1.
2. Soma das bases (CaO, MgO, K₂O) superior a 9% em peso/peso;
3. Teor de óxido de potássio (K₂O) superior a 1% em peso/peso;
4. Potencial Hidrogeniônico (pH) de abrasão, valor declarado pelo registrante;
5. Os remineralizadores que contiverem naturalmente macronutrientes fósforo e micronutrientes, só poderem ser declarados se os teores forem iguais ou superiores aos valores descritos na Tabela 2, etapa 4.

Não poderá ser registrado no MAPA como remineralizador, assim como vedado a produção, importação e comercialização no país, o produto que apresente os percentuais de teor de sílica (SiO₂) livre superior a 25% em volume/volume, bem como teores de elementos potencialmente tóxicos superiores a 15 ppm de Arsênio (As), 10 ppm de Cádmio (Cd); 0,1 ppm de Mercúrio (Hg) e 200 ppm de Chumbo (Pb).

Tabela 1: Especificações de natureza física dos remineralizadores

Natureza física	Garantia granulométrica	
	Peneira	Partículas passantes (m/m)
Filler	0,3mm (ABNT 50)	100%
Pó	2,0mm (ABNT 10)	100%
	0,84mm (ABNT 20)	70% ou mais
	0,3mm (ABNT 50)	50% ou mais
Farelado	4,8mm (ABNT 4)	100%

Tabela 2: Etapas e exigências para registro de remineralizador

ETAPA	CRITÉRIO	LIMITAÇÕES
1	Soma de bases (CaO + MgO + K ₂ O)	mínimo 9%
3	Porcentagem volumétrica de Quartzo (dióxido de silício, SiO ₂)	máximo 25%
4	Limites máximos de metais pesados:	As < 15 ppm
		Cd < 10 ppm
		Hg < 0,1 ppm
		Pb < 200 ppm
5	pH de abrasão conforme declarado pelo fabricante	
6	Protocolo agrônômico (avaliação da eficiência agrônômica)	

Os testes devem ser realizados em ambientes de cultivo controlados, como estufas ou condições de campo, e ambos podem ser complementados por avaliações de incubação ou processos de lixiviação (conforme será apresentado no decorrer do relatório). A finalidade desses testes é estabelecer de maneira inequívoca que o produto atinge plenamente o propósito para o qual é destinado. No caso de produtos previamente sujeitos a testes e aprovação para uso agrícola por parte de entidades de pesquisa oficialmente reconhecidas ou credenciadas no Brasil, a concessão do registro é viabilizada mediante a

apresentação, por parte do solicitante, de estudos científicos conclusivos que atestem sua eficácia agronômica.

Nesse contexto, esse estudo procurou alinhar às conformidades dos procedimentos mencionados, com objetivo de aprofundar a compreensão da eficácia das técnicas de rochagem usando os resíduos de mineração das Formações Irati e Serra Geral presentes no setor centro leste do Estado de São Paulo, na região de Rio Claro . O foco principal desse estudo não é indicar eficiência agronômica, mas sim fazer uma avaliação sobre a viabilidade de reuso visando a economia circular como forma de avançar em direção à sustentabilidade.

2. Objetivos

O objetivo desse estudo foi avaliar o potencial uso de resíduo proveniente de subprodutos de mineração como remineralizador de solo arenoso degradado, cultivado com cana-de-açúcar, de forma a contribuir para alcançar a sustentabilidade ambiental ao substituir, mesmo que parcialmente, fertilizantes sintéticos.

3. Materiais e Métodos

Os resíduos de rocha de diabásio e do calcário provenientes da mineração e que foram testados nesse estudo para serem usados como remineralizadores. Os materiais selecionados foram avaliados de acordo com os critérios estabelecidos pela Instrução Normativa n.º 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Foram apresentados detalhes da proveniência do resíduo e a preparação para a caracterização dos grãos, os métodos de coleta de amostras de solo no campo para caracterização física e química e montagem do experimento no laboratório, a preparação de lâminas para caracterização mineralógica dos grãos por difratometria de raios-X (DRX) e os resultados parciais.

3.1.Montagem dos vasos

As amostras de rocha foram moídas em um moinho com almofariz de ágata Pistilo MA590, seguido de peneiramento nas malhas de granulometria de filler e pó, para obter as frações desejadas. O composto usado como remineralizador compreendeu 50% de diabásio e 50% de folhelho com frações de calcário dolomítico. Quanto ao solo usado no experimento, eles foram coletados na profundidade de 0-20cm, reservados em sacos plásticos, que após seco e destorroado, foi peneirado em malhas de 4mm para a disposição nos vasos do experimento.

Nos 13 vasos de plásticos com capacidade de 9L, preenchidos com 8Kg de solo, foram feitos dois furos na parte inferior onde foram conectados canos ligados diretamente às garrafas coletoras de amostras de água percolada para avaliar a composição química da água de lixiviação (Figura 2). Junto aos furos, forrou-se o fundo de todos os vasos com telas de poliéster com 200 mesh de espessura, para evitar a perda de partículas sólidas.

Todos os tratamentos, com exceção do Controle, foram feitos triplicatas, totalizando 13 vasos de análise experimental. Com os materiais do experimento prontos e os vasos montados, deu-se o início ao preenchimento com o solo coletado e montagem com 3 diferentes tratamentos: (1) Controle (apenas solo); (2) Solo + Filler (alíquota 1 e 2) e (3) Solo + Pó (alíquota 1 e 2).

O remineralizador foi aplicado a 0,04 m de profundidade visando atingir 5% na massa de solo, o limite de detecção de fases minerais pelo difratômetro de raio X (SILVA, 2016). As quantidades nas alíquotas 1 e 2 foram de 15 t há⁻¹ (60 gramas) e 20 t há⁻¹ (80 gramas), respectivamente para um total de 8 litros de solo em cada vaso. As quantidades nas alíquotas 1 e 2 foram calculadas a fim de induzir evidências relevantes na alteração do solo para esse trabalho, a taxa de aplicação de remineralizadores deve estar entre 1 e 20 t ha⁻¹ para latossolos, com maior eficiência agronômica entre 4 e 6 t ha⁻¹ (FAGERIA & BALIGAR, 2008). Para mais fácil identificação foi feita rotulagem dos vasos SF para o tratamento (2) e SP para (3), com as respectivas massas de cada alíquota, como mostra figura 2.

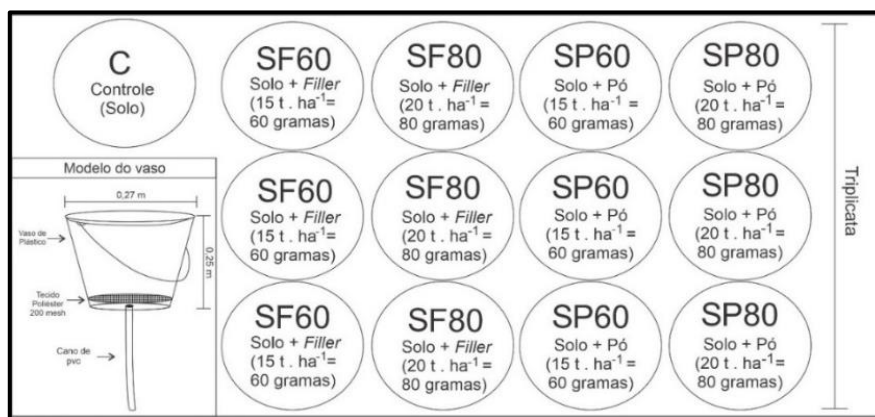


Figura 2 - Layout dos vasos para início do experimento



Figura 3 - Montagem final do experimento

3.2. Coleta de amostras de água de lixiviação dos vasos

Durante o período de oito meses, os vasos receberam irrigações em intervalos regulares duas vezes por semana, com volume exato de 200 ml de água deionizada nas terças e sextas-feiras, alcançando volume semanal de 400 ml. O procedimento foi iniciado no mês de março de 2023 e se estendeu até março de 2024. As análises químicas foram feitas mensalmente em equipamento ICP-OES. Os resultados apresentados nesse trabalho foram referentes aos seis meses de coleta do material lixiviado. Foram analisadas as concentrações dos elementos alumínio, cálcio, potássio, magnésio, sódio, silício e fósforo, contemplando cada variante de remineralizador e suas triplicatas, conforme previamente especificado.

O líquido lixiviado (100ml) foi coletado, em seguida aplicou-se 2% de ácido nítrico (HNO_3) e foi reservado em refrigeração. A análise do material foi realizada em um equipamento de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasmas Indutivamente Acoplado (ICP-OES), modelo iCAP 6000 Séries da marca THERMO Scientific,

localizado no Centro de Estudos Ambientais da Unesp (CEA/UNESP) (Figura 4). Os elementos presentes foram quantificados e rotulados de acordo com a origem dos vasos em que estavam contidos, permitindo uma avaliação discriminatória dos resultados obtidos.

A análise da solução de lixiviação teve como objetivo a avaliação do comportamento dos elementos de interesse ao longo do período de estudo e em diferentes cenários de remineralização. Com isso, foi possível estabelecer correlações entre os elementos avaliados com as diferentes alíquotas do remineralizador, com as concentrações no solo dos vasos e a fração lixiviada, possibilitando a compreensão abrangente dos efeitos desses insumos sobre a composição química do solo e, seu potencial impacto na melhoria da sua qualidade que poderá refletir na qualidade ambiental.

3.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasmas Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasmas Indutivamente Acoplado (Figura 4) foi escolhida por ser uma técnica amplamente utilizada na análise de elementos inorgânicos em quantidades traço em diversas amostras ambientais, incluindo águas potáveis, efluentes, poços artesianos. Além disso, pode ser aplicada na detecção de vestígios de metais em produtos derivados do petróleo, alimentos, amostras geológicas, materiais biológicos e no controle de qualidade industrial (PACHECO, 2022). A técnica reside na medição da radiação emitida quando átomos e íons, excitados por um plasma (gás ionizado argônio), retornam ao seu estado fundamental e são captados pelo equipamento. A característica distintiva da ICP OES das outras técnicas de análise, é sua alta capacidade de análise multi-elementar e sensibilidade, uma vez que as radiações usadas para obtenção de informações quantitativas, são emitidas simultaneamente a partir do plasma, sendo capaz de ler de 6 a 60 elementos por minuto (PACHECO, 2022).



Figura 4 - Equipamento Espectrometria de Emissão Óptica com Plasmas Acoplado (CEA - UNESP)

Neste estudo, após coletar 100 ml de água lixiviada dos vasos, foi utilizada uma alíquota de 10 ml de cada amostra para análise química. As curvas de calibração foram feitas usando soluções padrão (*EspectSol – Solução Padrão Multielementar G1947V*) com concentrações conhecidas de 100 mg/L para os elementos analisados: Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), Sódio (Na) e Silício (Si) e Fósforo (P). Todos os elementos são em concentrações ppm, com exceção do Fósforo (P), que se encontra em ppb. Além disso, foi feita a leitura de amostras certificadas de referência (*EnviroMAT EU-L*), para garantir a precisão dos dados gerados pela espectrometria.

Este procedimento é comumente aplicado para a determinação de concentrações em miligramas por litro (mg/L) ou partes por milhão (ppm), a partir das amostras em solução aquosas.

3.4.Caracterização do solo inicial (controle) e após 6 meses de uso do remineralizador

A coleta inicial do solo de referência ocorreu em dezembro de 2022, sendo utilizada para o preenchimento dos vasos no início do experimento no laboratório. Nessa primeira etapa, foram analisados tanto os parâmetros físicos, como granulometria, densidade de partículas (Dp), densidade do solo (Ds), areia total, silte, argila, porosidade, micro e macro porosidade, quanto os parâmetros químicos, incluindo K^+ , P, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , B, Cu, Fe, Mn, Zn, valores de pH, saturação de bases e capacidade de troca catiônica (CTC).

Os parâmetros físicos foram avaliados exclusivamente na coleta inicial, enquanto os parâmetros químicos foram analisados em ambas as coletas, incluindo a segunda, realizada seis meses depois, em julho de 2023, para reavaliar a composição química do solo.

A coleta do solo após 6 meses da implantação do experimento foi realizada nos vasos que receberam a irrigação regular duas vezes por semana, com uma quantia precisa de 200 ml nas terças e sextas-feiras, alcançando um volume semanal de 400 ml de água ultrapura MilliQ. Utilizando um tubo de PVC especialmente moldado para este experimento (Figura 5-A e 5-B), foram obtidas amostras de cada um dos vasos (Figura 5-C). Após a coleta as amostras foram secas em estufa esterilizada, sob temperatura de 60°C (SL-100) durante 24 horas (Figura 5-D). Posteriormente foram encaminhadas para o Laboratório do Departamento de Ciência do Solo, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ/USP), onde se realizaram análises químicas do solo, seguindo as metodologias propostas por TEIXEIRA et al., (2017) e RAIJ et al., (2001).



Figura 5 - Processo de coleta de amostra do solo após 6 meses com remineralizador

A partir desta segunda coleta do solo, dois tópicos foram estabelecidos: (1) avaliação da fertilidade do solo e comparação dos vasos com o controle para avaliar o potencial do remineralizador; e (2) a avaliação da fertilidade do solo com base nas concentrações dos elementos químicos presentes após um período de seis meses de percolação de água.

3.5. Caracterização mineralógica por Difractometria de Raios-X (DRX)

A caracterização mineralógica dos materiais estudados foi feita com a Fração Total e a Fração Fina (argilominerais < 2µm) em um difratômetro de raios X D2 PHASER – BRUKER presente no Centro de Ciências Naturais Aplicadas (UNESPETRO),

equipado com tubo de cobre. As amostras de rocha foram fragmentadas, pulverizadas no moinho com almofariz e pistilo MA590 (Figura 6-A e 6-B), e posteriormente peneiradas em peneira de malha 0,3mm. Tal procedimento visa homogeneizar o tamanho das partículas da amostra, evitando desvios ou distorções nas medidas. As amostras foram guardadas em sacos plásticos e etiquetadas conforme rotulagem de cada material. Os difratogramas gerados foram interpretados com o software *DIFFRAC.SUITE EVA (BRUKER)*, comparados com padrões presentes em bancos de dados pelo *PDF-4 Minerals 2023*.

Na identificação dos minerais finos, utilizou-se tabela “Clay Mineral Identification Flow Diagram” (Anexo 1) da USGS e a tabela 3 de valores $d(060)$ e 2θ para argilominerais de Bailey 1980, representada abaixo.

Mineral	$d(060)$	2θ
Kaolinita	1.490	62.31
Montmorillonita	1.492 - 1.504	62.22 - 61.67
Illita (Muscovita)	1.499	61.90
Glauconita	1.511	61.35
Saponita	1.520	60.95
Nontronita	1.521	60.91
Hectorita	1.530	60.51
Serpentinas	1.531 - 1.538	60.47 - 60.16
Biotita	1.538	60.16
Clorita	1.538 - 1.549	60.07 - 59.65
Sepiolita	1.540 - 1.550	60.07 - 59.65
Vermiculita	1.541	60.03
Berthierita	1.55	59.44
Palygorkita	1.56	59.23

Tabela 3 – Valores de $d(060)$ e 2θ para argilominerais (Fonte: Bailey ,1980)

A fração Total obtida pelo peneiramento foi disposta em um porta amostras, pressionada com uma lâmina de vidro para homogeneização e inserida no difratômetro.

Para obter a fração Fina ($< 2 \mu\text{m}$) as amostras pulverizadas foram adicionadas em uma proveta, aferida com água destilada a 1L e agitada mecanicamente. Após 5 min de repouso, a fração sobrenadante correspondente a 300ml foi sifonada e transferida para um béquer (Figura 6-C). Em seguida foi armazenada em estufa a 30°C para secagem por 24 horas (Figura 6-D e 6-E). Uma alíquota desta fração foi tratada com atmosfera de solvatação com etilenoglicol por 16 horas (EG) em um recipiente fechado dentro de uma estufa mantida a 30°C . Outra alíquota foi aquecida a 500°C por 1 hora. Os tratamentos adicionais visam confirmar a presença de argilominerais 2:1 expansíveis e fechamento de estrutura pela evaporação da água.

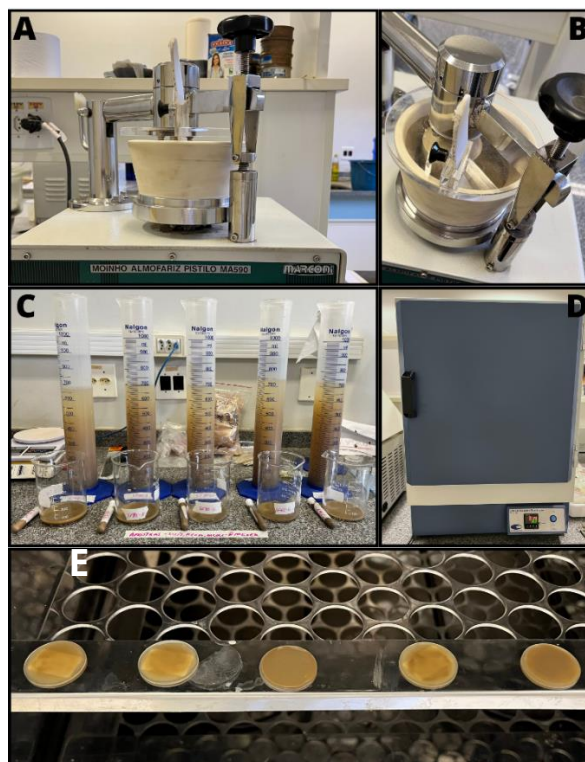


Figura 6 - Montagem lâminas para análise de DRX

3.6. Análise estatística dos dados

Com base nos dados coletados, relatados anteriormente, foram utilizados dois métodos estatísticos distintos com o intuito de permitir análises comparativas entre os materiais analisados:

Método 1 – Shapiro-Wilk e T-student: o primeiro representa o teste de normalidade dos dados enquanto o segundo avalia se as médias obtidas são estatisticamente significativas. O teste T-student envolve cálculo da estatística T, que leva em consideração a média, o desvio padrão e o tamanho das amostras, e sua comparação com um valor crítico T, determinado pelo nível de confiança desejado e os graus de liberdade. Essa abordagem estatística fornece um meio de determinar se as diferenças observadas entre as amostras são significativas, permitindo conclusões confiáveis e fundamentadas em análises quantitativas dos dados (LEAL, 2005).

Método 2 - Kruskal Wallis e Student-Newman-Keuls: o método primário busca detectar diferença significativas entre o controle e os vasos com remineralizador, em relação as análises de lixiviação. Enquanto o secundário baseia-se em análises de

diferenças entre as médias de diversos grupos, no caso os grupos de tratamento dos vasos, permitindo a identificação de diferenças estatisticamente significantes entre pares de grupos, auxiliando a compreensão mais detalhada das relações entre as amostras (GONÇASVES, 2005).

Todos os tratamentos foram realizados usando o software "IBM SPSS Statistics 23" (FIELD, 2009) representados pela tabela 4.

Tabela 4 – Métodos estatísticos para análise dos resultados

	SOLO	ÁGUA
MÉTODO	1 – Shapiro-wilk e T-student	2 – Kruskal-wallis e SNK
OBJETIVO	Analisar a fertilidade do solo, a partir da concentração dos elementos químicos	Comparar desempenhos dos diferentes tipos de remineralizadores com amostra controle com base na amostras lixiviadas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Composição química total do remineralizador obtida por FRX em atendimento à Instrução Normativa nº 05/2016.

Como apresentado anteriormente, de acordo com a normativa, os remineralizadores devem passar por especificações e garantias mínimas, conforme as diferentes análises realizadas na amostra do remineralizador.

A análise do percentual dos óxidos encontrados nas alíquotas do remineralizador e os teores dos elementos potencialmente tóxicos considerados como parâmetros limitantes para uso agrícola (segundo estabelecido na Instrução Normativa nº 05/2016, do MAPA) foram obtidos por Fluorescência de Raio X (FRX) e são apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 – Teor total (%) dos óxidos que compõe o remineralizador determinado FRX

Óxidos	Remineralizador (%)
SiO ₂	48,70
Al ₂ O ₃	7,11
Fe ₂ O ₃	9,45
CaO	10,50
MgO	7,96
TiO ₂	1,98
P ₂ O ₅	0,27
Na ₂ O	1,41
K ₂ O	0,79
MnO	0,25
SOMA	100,24
LOI	11,84

Tabela 6 – Teor total (ppm) de ETRs obtido no remineralizador e comparação com as exigências estabelecidas na Instrução Normativa nº 05/2016 do MAPA

Elementos	Remineralizador (ppm)	Limites instrução normativa N°5 (ppm)
Hg	<0,05	0,1
As	3	15
Cd	0,08	10
Pb	4	200

Em relação à soma de bases (SB) (Tabela 7), o valor está dentro do estabelecido na normativa (> 9%). O valor de K₂O é inferior ao valor determinado pela normativa (>1%).

Tabela 7 - Percentual (peso/peso) da Soma de Bases (SB) e K₂O presentes no remineralizador e adequação Instrução Normativa n° 05/2016, do MAPA

Macronutrientes (%)		Limites instrução normativa Nº5 (%)
Soma de bases (CaO + MgO + K ₂ O)	19,25	≥ 9
K ₂ O	0,79	≥ 1

Os valores de sílica livre cristalizada indicam a presença do mineral quartzo. Apesar da quantidade de SiO₂ (%) ser de 48,70, a quantidade de sílica livre do remineralizador ficou abaixo de 25%, conforme solicita a norma. No remineralizador proposto a quantidade de sílica livre ficou abaixo de 25% conforme exige a norma.

Todos os Elementos Potencialmente Tóxicos (Arsênio, Cádmio, Chumbo e Mercúrio) estão dentro da faixa de teores máximos permitidos.

4.2. Caracterização mineralógica por Difratoimetria de Raios-X (DRX)

A composição mineralógica das amostras de solo, diabásio e folhelho com frações de calcário dolomítico estão representadas pelos difratogramas abaixo (Figura 7).

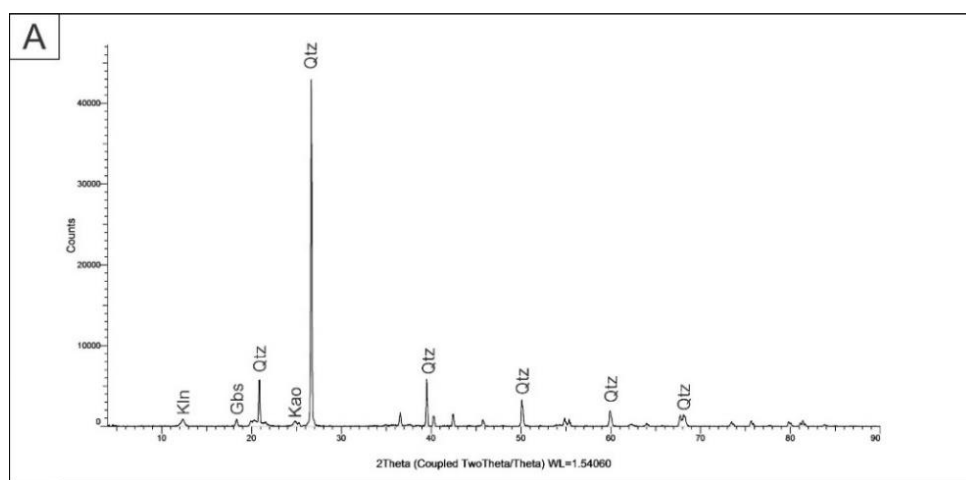


Figura 7 – A: Difratograma do solo do campo do cocho

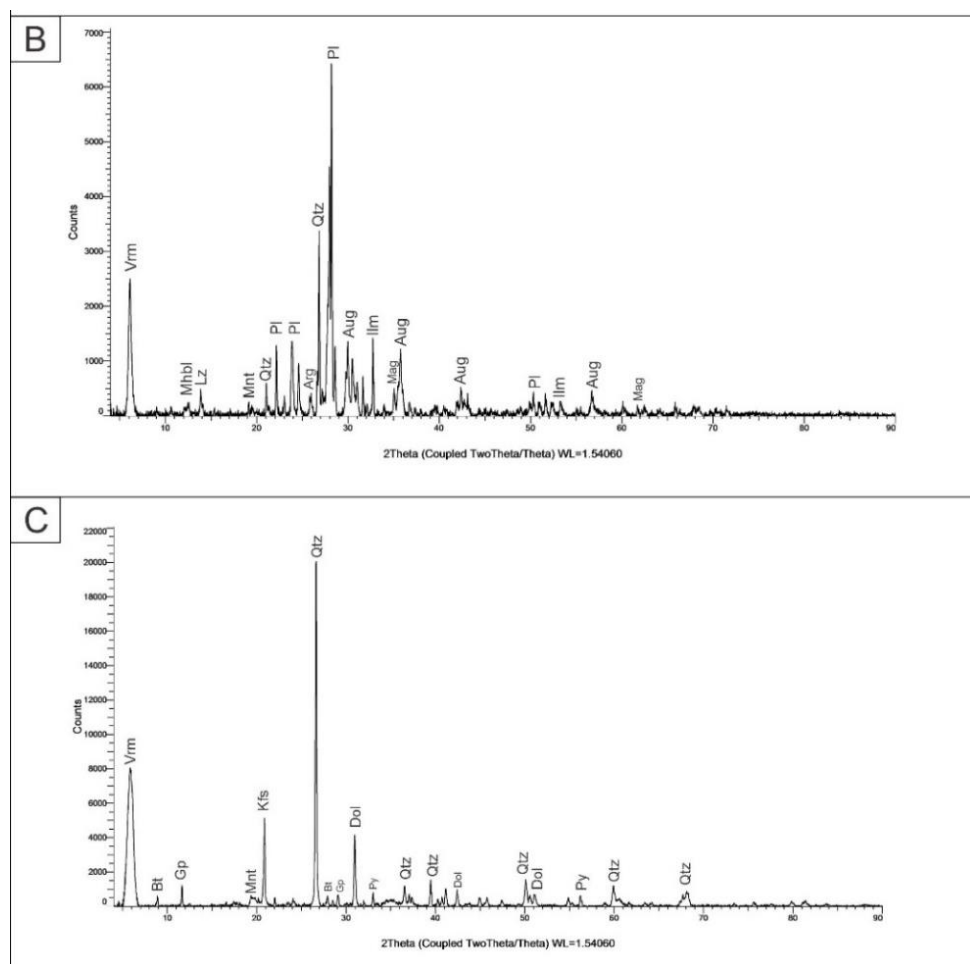


Figura 7 – B: Difratoograma do diabásio; C: Difratoograma do folhelho com frações de calcário dolomítico.

Legenda: Qtz = Quartzo; Gbs = Gibbsita; Pl = Andesina; Aug = Augita; Ilm = Ilmenita; Mag = Magnetita; Lz = Lizardita; Arg = Aragonita; Mhbl = Hornblenda Magnesianas; Dol = Dolomita; Kfs = Microclínio; Bt = Biotita; Vrm = Vermiculita; Kln = Caulinita; Py = Pirita; Gp = Gipsita; (WARR, 2021)

A composição mineralógica do solo controle (Figura 7-A) é representada por quartzo, caulinita e gibbsita. Na amostra de diabásio (Figura 7-B), o difratograma exibe minerais como andesina, augita, quartzo, ilmenita, magnetita, lizardita, vermiculita, aragonita e hornblenda magnesianas. Já amostra de folhelho com frações de calcário (Figura 7-C), apresentou a seguinte mineralogia: quartzo, dolomita, microclínio, biotita, montmorillonita, vermiculita, pirita e gipsita.

A figura 8-A apresenta a sobreposição dos diferentes métodos aplicados a amostra de diabásio da Formação Serra Geral para a identificação dos argilominerais. A curva em preto representa o material seco orientado, com um pico em $\sim 15\text{\AA}$. Após o tratamento por etilenoglicol o pico de $15\text{\AA}$ desloca-se para $17\text{\AA}$ com maior intensidade, sendo representado pela linha em azul. Por fim, após o aquecimento a 500° é verificado um pico $\sim 10\text{\AA}$ pela linha vermelha. Tal comportamento é resultado da ocorrência de Vermiculita

ou Montmorilonita Trioctaedral. A distinção e definição do argilomineral é possível pela distinção pelo pico 1,541 Å em $d(060)$ (Figura 8-B), comprovando a ocorrência de Vermiculita.

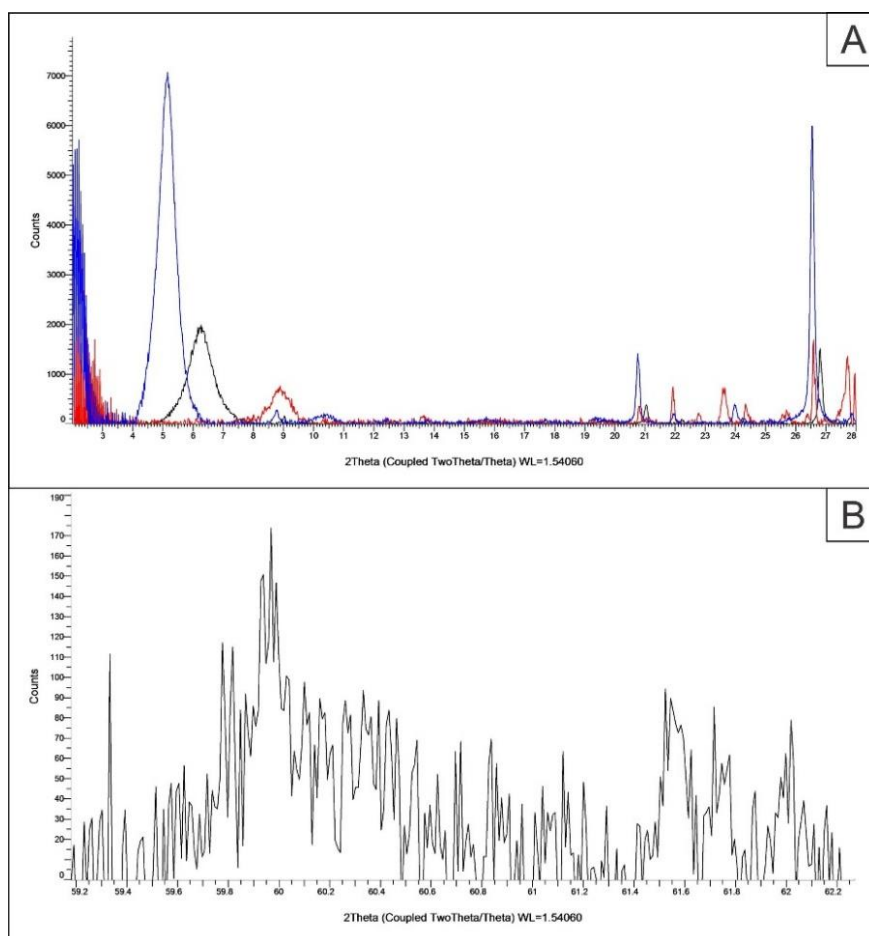


Figura 8 – A: Difratoograma de análises de finos dos diferentes métodos de refinamento aplicado para a amostra de diabásio da Formação Serra Geral; B: Difratoograma de análise 060 da mesma amostra.

A figura 9-A, por sua vez, também representa a sobreposição dos diferentes métodos aplicados, para a amostra de folhelho com frações de calcário dolomítico da Formação Irati. A curva em preto representa o material seco orientado, com um pico em $\sim 15\text{\AA}$. O pico desloca-se $17\text{\AA}$ com o tratamento por etilenoglicol, como se observa pela linha em azul. Já com o aquecimento a 500° é verificado um pico $\sim 12\text{\AA}$ pela linha vermelha. Tal comportamento é resultado da ocorrência de Vermiculita ou Montmorilonita Trioctaedral. A Vermiculita pode ser confirmada pelo pico de intensidade em $d(060)$ de $\sim 1,54\text{\AA}$ (Figura 9-B). Além disso, nota-se a presença de biotita representada pelos picos fixos dos diferentes tratamentos em $\sim 10\text{\AA}$.

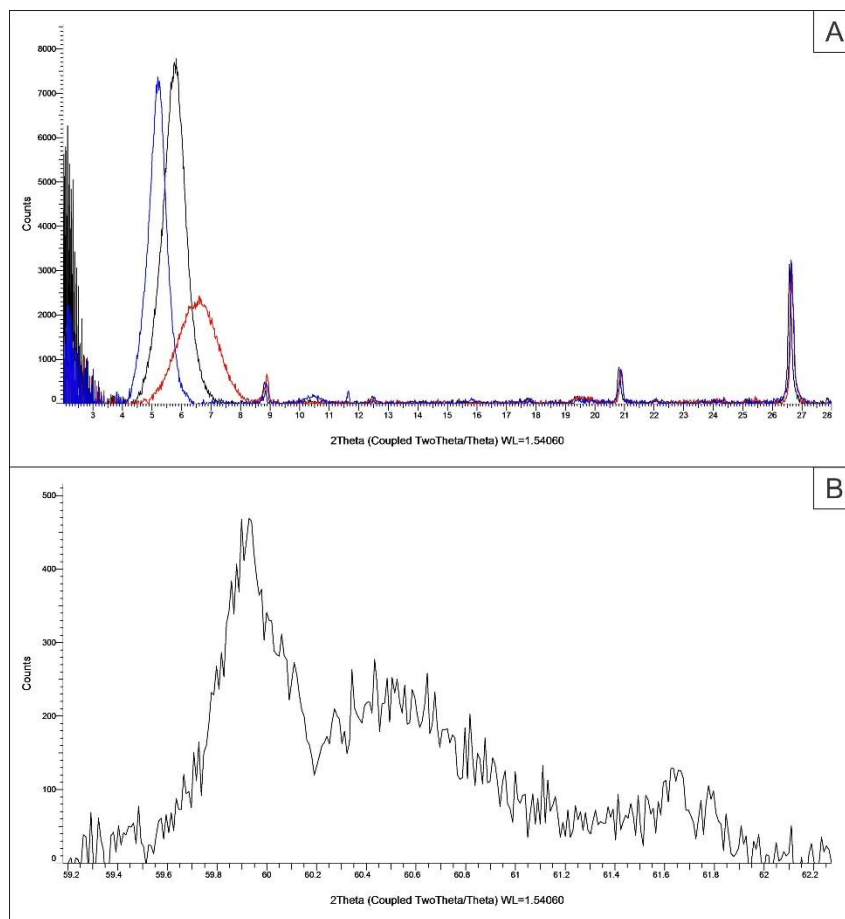


Figura 9 – A: Difratoograma de análises de finos dos diferentes métodos de refinamento aplicado para a amostra de folhelho com frações de calcário dolomítico da Formação Irati; B: Difratoograma de análise 060 da mesma amostra.

Após a caracterização das rochas separadas, foi feito a análise do pó de rocha que representa o remineralizador (Figura 10). Foi possível visualizar os picos dos seguintes minerais: quartzo, andesina, augita, dolomita, microclínio, ilmenita, argilomineral do tipo expansivo 2:1, pirita e lizardita.

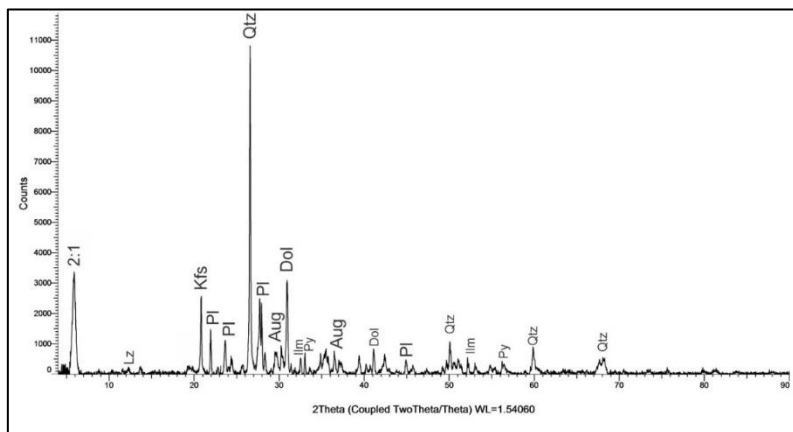


Figura 10 – Difratoograma do remineralizador

Legenda: Qtz = Quartzo; Pl = Andesina; Aug = Augita; Ilm = Ilmenita; Lz = Lizardita; Dol = Dolomita; Kfs = Feldspato Potássico; Kln = Caulinita; Py = Pirita; Gp = Gipsita; (WARR, 2021).

Com 6 meses de experimento, foi realizada a coleta de solo dos vasos para análise de fertilidade e por difração de raio-X. A figura 11-A revela o difratograma do vaso controle semelhante à figura 7-A. Já na figura 11- B e C, visualizamos um pico pouco intenso na posição de $\sim 0,10$ nm (circulados em vermelho) indicando a possível formação de argilominerais expansivos. Apenas com o monitoramento de médio e longos prazos é possível confirmar essa formação. Contudo, a neoformação desses minerais é importante para o desenvolvimento do solo, sendo confirmada apenas com o monitoramento de médio a longos prazos.

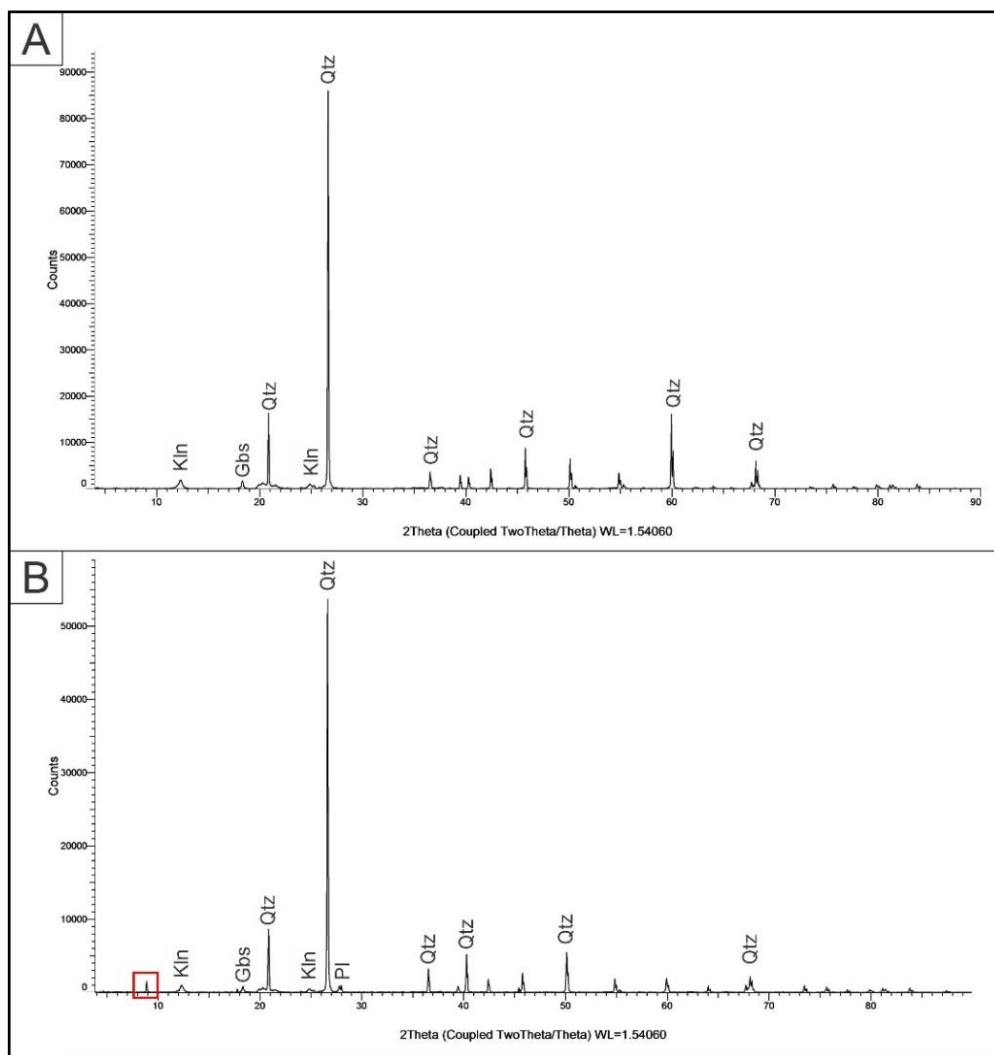


Figura 11 – A: Difratograma de análise total para amostra do vaso controle; B: Difratograma de análise total para amostra do vaso SP60.

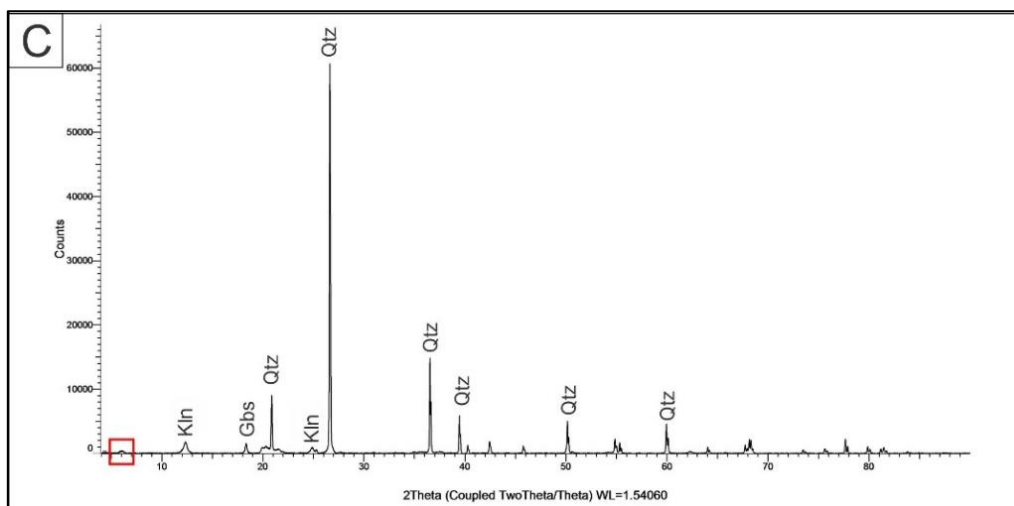


Figura 11 – C: Difratoograma de análise total para amostra do vaso SP80A.

Legenda: Qtz = Quartzo; Gbs = Gibbsita; Kln = Caulinita; Pl = Plagioclásio. (WARR, 2021)

4.2 Característica do solo após 6 meses de aplicação do remineralizador e irrigação

Os argilominerais, especialmente dos tipos 2:1, contribuem para a resistência e variação do pH, melhoria na absorção de nutrientes e aumento da capacidade de troca catiônica (TROXLER, 1999). Enquanto o solo controle que é usado para o cultivo de cana-de-açúcar, vem exigindo doses crescentes de fertilizante em razão da baixa sorção de potássio (comunicação oral feita pelo proprietário da terra). A quantidade de fertilizante fosfatado solúvel adicionado é de 500 kg por hectare por ano, no início da estação das chuvas (outubro-novembro), durante o início de crescimento das plantas. A etapa prévia desse estudo foi analisar a composição física e química do solo controle.

Os atributos físicos do solo controle (Tabela 8) foram mantidas após 6 meses de irrigação e remineralização. Entre a profundidade de 0,0 a 0,20m o teor de areia total foi de 78,5%, de silte 1,4% e de argila 20,1%. A textura foi classificada como franco arenosa, com mais de 520 g.kg⁻¹ de areia (Figura 12) (EMBRAPA, 2018).

Em relação à densidade de partículas (Dp) o valor obtido foi de 2,68 g/cm³, permanecendo dentro da faixa da maioria dos solos minerais (2,60 – 2,75 g/cm³), como apresentado por Brady e Weil (2009). O valor da densidade do solo (Ds) obtido foi de 1,8 g/cm³. Segundo Reichert *et al.* (2003), o valor de densidade para solos franco-arenosos é de 1,7 e 1,8 kg/dm³

A porosidade total (Pt) observada foi de 0,324 cm³/cm³, um pouco abaixo do intervalo sugerido por Bruand *et al.* (2005) para solos arenosos (0,33 - 0,60 m³.m³).

Valores mais altos de porosidade total melhoram a infiltração de água e aeração do solo, mas podem reduzir a disponibilidade de recursos hídricos para as plantas.

A microporosidade e macroporosidade mostraram os valores de 0,29 cm³/cm³ e 0,04 cm³/cm³ respectivamente. Embora solos arenosos normalmente apresentem uma macroporosidade elevada (KLEIN,2002), esses poros de maior diâmetro são os primeiros a serem modificados quando a estrutura do solo é degradada. Este valor reduzido de macroporosidade impacta na porosidade total e aumenta a densidade do solo (SPERA *et al.*, 2006). A baixa macroporosidade encontrada no campo pode explicar a densidade próxima aos limites em solo arenoso e um valor inferior de porosidade total.

Tabela 8 – Parâmetros físicos do solo controle

Parâmetro	Unidade	Solo
Areia Total	g kg ⁻¹	785
Silte	g kg ⁻¹	14
Argila	g kg ⁻¹	201
Classe de Textura	-	Média Arenosa
Dp	g/cm ³	2,68
Ds	g/cm ³	1,8
Pt	cm ³ /cm ³	0,324
Macroporosidade	cm ³ /cm ³	0,04
Microporosidade	cm ³ /cm ³	0,29

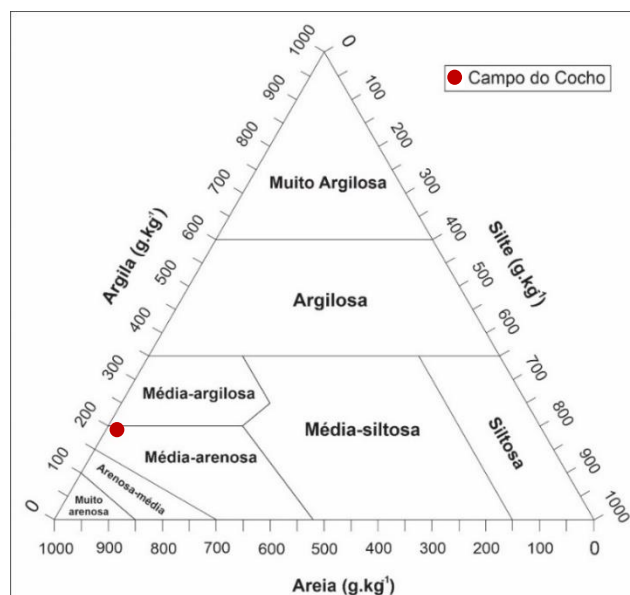


Figura 12 – Grupamento de classes texturais de acordo com Embrapa (2018) e classe textural do solo campo do cocho representado pelo ponto vermelho.

A composição química do solo controle e após seis meses submetido ao remineralizador e à irrigação foram comparados com os limites de interpretação de solos para o Estado de São Paulo, proposto por Van Raij (2011) (Tabela 9).

Tabela 9 - Atributos do solo amostrado e limites de interpretação Raij, (2011). As células em verde representam as classes associada ao solo controle, as células em laranja representam as classes associadas ao solo seis meses após a montagem do experimento com remineralizador (casos de manutenção dos limites, apenas a cor laranja se sobressai na tabela).

Parâmetro	Unidade	Amostra do Controle após 6 meses	Média das amostras remineralizadas após 6 meses	Limites de referência (Van Raij, 2011)				
K⁺ trocável e P resina (Culturas Perenes)				Muito baixo	Baixo	Médio	Alto	Muito alto
K⁺	mmolc/d m ³	1,34	1,33⁺	0,00 - 0,7	0,8 - 1,5	1,6 - 3,0	3,1 - 6,0	> 6,0
P	mg/dm ³	31,9	31,47⁺	0 - 5	6 - 12	13 - 30	31 - 60	60
Macronutrientes Secundários				Baixo		Médio	Alto	
Ca²⁺	mmolc/d m ³	9,00	10,32^{***}	0 - 3		4 - 7	> 7	
Mg²⁺	mmolc/d m ³	2,8	6,23^{***}	0 - 4		5 - 8	> 8	
SO₄²⁻	mg/dm ³	<12	25,44^{***}	0 - 4		5 - 10	> 10	
Micronutrientes				Baixo		Médio	Alto	
B	mg/dm ³	0,25	0,24⁺	0 - 0,2		0,21 - 0,6	> 0,6	
Cu	mg/dm ³	1,00	1,07^{***}	0 - 0,2		0,3 - 0,8	> 0,8	
F	mg/dm ³	58,80	61,83^{***}	0 - 4,0		5,0 - 12,0	> 12,0	
Mn	mg/dm ³	2,80	6,23^{***}	0 - 1,4		1,5 - 5,0	> 5,0	
Zn	mg/dm ³	5,70	2,77^{***}	0 - 0,5		0,6 - 1,2	> 1,2	
Acidez				Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito alta
pH (CaCl₂)	-	4,13	4,47	> 6,0	5,6 - 6,0	5,1 - 5,5	4,4 - 5,0	Até 4,3
Saturação por Bases				Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito alta
V	%	27	32,42	0 - 25	26 - 50	51 - 70	71 - 90	> 90

Parâmetro	Unidade	Amostra do Controle após 6 meses	Média das amostras remineralizadas após 6 meses	Limites de referência (Van Raij, 2011)		
CTC ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{H} + \text{Al}$)				Baixo	Médio	Alto
CTC	mmolc/d m^3	49,9	56,44	Até 45	45 - 100	> 100
Al	mmolc/d m^3	3	6,62			
H + Al	mmolc/d m^3	36,4	38,28			

⁺ sem diferença significativa. ^{**} e ^{***} indica o nível de significância <0,1 e <0,05 respectivamente.

Após um período de seis meses, as amostras de solo apresentaram variações significativas em diversos parâmetros quando comparadas com as amostras do solo controle. Destacam-se nesse contexto os resultados obtidos para os parâmetros cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), alumínio (Al), H+Al, Soma de Bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC), sulfato (SO_4^{2-}), cobre (Cu), zinco (Zn), pH (acidez), saturação de bases (V).

Houve uma ligeira diminuição da acidez do solo que passou da classe muito alta para alta. Em relação aos micronutrientes houve um aumento do ferro, boro, cobre, zinco e manganês.

Notadamente, alguns parâmetros se destacaram pelo acréscimo dos valores. Houve o aumento de 20% da saturação de bases (V), 13% na capacidade de troca catiônica (CTC), 122% do teor de magnésio (Mg^{2+}) e 112% de aumento do teor de sulfato (SO_4^{2-}). Apesar dessas variações substanciais, todos esses parâmetros, com exceção do magnésio, permaneceram dentro dos mesmos limites estabelecidos por Van Raij classificados no solo de referência. A saturação de bases (V) se manteve na faixa considerada "baixa" (26 - 50%), a capacidade de troca catiônica (CTC) permaneceu na categoria "média" (45 - 100 mmolc/dm³), e os valores de SO_4^{2-} permaneceram classificados como "alto" (> 10 mg/dm³), enquanto-o Mg^{2+} passou da classe "baixa" (0 - 4 mmolc/dm³) para "média" (5 - 8 mmolc/dm³).

Quanto ao ferro (Fe), manganês (Mn) e cálcio (Ca), houve acréscimos em seus valores totais quando comparados às amostras do solo controle, com destaque para o

aumento significativo Ca, que registrou cerca de 15%. Ainda assim, o teor de cálcio que inicialmente estava na categoria "alto" ($> 5 \text{ mmolc/dm}^3$), se manteve na classificação.

O aumento da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) no solo é altamente benéfico para a nutrição das plantas e a manutenção da sua fertilidade a longo prazo. A CTC, que representa a quantidade de cátions retidos à superfície coloidal do solo em condições permutáveis, desempenha um papel crucial nesse contexto. Quando a maior parte da CTC é ocupada por cátions essenciais, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , o solo é considerado adequado para o crescimento da cultura, proporcionando-lhes nutrientes essenciais. Nesse estudo, o aumento da concentração de Mg^{2+} e do Ca^{2+} e não do K^+ podem ter contribuído para a elevação da CTC. Portanto, o acréscimo no nível de CTC indica a tendência de uma melhoria na capacidade do solo de reter nutrientes e favorece a fertilidade, viabilizando a aplicação dos remineralizadores de forma eficaz e evitando perdas pelo efeito da lixiviação (RONQUIM, 2010).

A elevação da saturação por bases (V%) no solo revela que houve melhoria nas condições gerais de fertilidade. Com o incremento do V%, há uma maior quantidade de cátions essenciais, como Ca^{2+} e Mg^{2+} que ocupam as cargas negativas dos coloides do solo, promovendo um meio mais fértil e propício para o crescimento das plantas. O aumento é fundamental para otimizar a produtividade agrícola, proporcionando condições ideais para as culturas, especialmente quando mantido dentro da faixa recomendada de 50% a 80%, apesar do solo amostrado ter apresentado valores de 26% antes e 32% após adição do remineralizador. Em contrapartida, um V% baixo indica a predominância de íons H^+ e Al^{3+} neutralizando as cargas negativas, resultando em um solo ácido e potencialmente prejudicial às plantas (RONQUIM, 2010).

O ânion SO_4^{2-} , resultante da decomposição de resíduos orgânicos na superfície do solo e do uso de fertilizantes nitrogenados e fosfatados, têm a capacidade de atuar como transportadores de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} para camadas mais profundas do solo e aumento do pH (RITCHEY, 2002). O solo de referência é tratado com calagem e fertilizantes sintéticos que ajudam a explicar a concentração inicial de SO_4^{2-} . O aumento desse ânion após 6 meses com remineralizador pode estar associado à dissolução da pirita, presente no folhelho com frações de calcário, proveniente da Formação Irati (DO AMARAL, 1971)

Em contrapartida, o aumento dos níveis de manganês (Mn) encontrados no experimento é um aspecto crucial a ser considerado, visto que o manganês desempenha

um papel importante em processos vitais das plantas, incluindo a fotossíntese, a respiração e a eliminação de espécies reativas de oxigênio (DA SILVA, 2022).

A fonte de Ca^{2+} pode estar associada de minerais como a dolomita, andesina e augita. O Mg^{2+} provem da dissolução, especialmente da dolomita, labradorita e lizardita. Em relação aos macronutrientes K^+ e P, houve uma não significância na comparação com o controle, bem como uma modesta queda na concentração. Contudo, o pó de rocha proposto apresenta minerais que contém tais elementos em sua constituição, como o feldspato potássico e apatita, respectivamente. A apatita não apresentou pico nas análises por difratometria de raio-X, pois trata-se de um mineral acessório (MACHADO, 2005), presente no diabásio.

A validação dos resultados foi testada pelo método "t de Student Calculadas as médias e desvio padrão (DP) dos elementos analisados, em cada um dos doze vasos experimentais, comparou-se os resultados com o valor crítico T. Onde o valor de "T" é determinado pelo nível de confiança desejado e pelos graus de liberdade (gl) (Tabela 10).

Tabela 10 - média para cada elemento analisado, em cada um dos doze vasos experimentais, tomando como base o desvio padrão (DP) e média com o valor crítico T (dados gerados utilizando o software IBM SPSS)

Análises 6 meses	Controle	Vasos Remineralizador					
	Média da População	n	M	DP	t	gl	p
pH (CaCl_2)	4,31	12	4,47	0,12	4,823	11	0,0005
M.O.	13,50	12	13,19	0,73	-1,455	11	0,1736
Ca	9,00	12	10,32	1,20	3,794	11	0,003
Mg	2,80	12	6,23	1,04	11,384	11	< 0.0001
K	1,34	12	1,33	0,33	-0,095	11	0,9259
P	31,90	12	31,47	2,37	-0,633	11	0,5394
S	12,00	12	25,44	6,42	7,254	11	< 0.0001
Al	8,20	12	6,62	1,31	-4,191	11	0,0015
H+Al	41,80	12	38,28	2,68	-4,538	11	0,0008
SB	13,30	12	18,16	2,26	7,431	11	< 0.0001
CTC	55,10	12	56,44	1,23	3,764	11	0,0031
V	24,00	12	32,42	4,08	7,150	11	< 0.0001
B	0,25	12	0,24	0,02	-1,682	11	0,1207
Cu	1,00	12	1,07	0,07	3,546	11	0,0046
Fe	58,80	12	61,83	2,04	5,147	11	< 0.0001
Mn	2,80	12	3,32	0,64	2,799	11	0,0173
Zn	5,70	12	2,77	1,01	-10,067	11	< 0.0001
Na	4,00	12	6,67	1,23	7,505	11	< 0.0001

Os resultados indicam que, em curto prazo, houve mudanças significativas dos parâmetros químicos do solo atribuídos ao remineralizador, ressaltando que tais mudanças podem ser mais evidentes em uma análise de longo prazo.

4.3. Característica da água de lixiviação após 6 meses de aplicação do remineralizador e irrigação

As soluções lixiviadas foram analisadas em ICP – OES e determinadas as concentrações dos elementos K, Mg, Na, Si, Al, Ca (mg. Kg⁻¹) e P (1 µg. Kg⁻¹) a partir da concentração dos lixiviados de cada tratamento, foram descontados os valores determinados na água ultrapura MilliQ. Os resultados serviram para avaliação do comportamento de alguns elementos químicos com base em diferentes cenários de remineralização.

Dos sete elementos analisados, apenas 4 deles alcançaram valores de significância para estudo, são eles: Potássio (Figura 13-A), Sódio (Figura 13-B), Magnésio (Figura 13-C) e Cálcio (Figura 13-D).

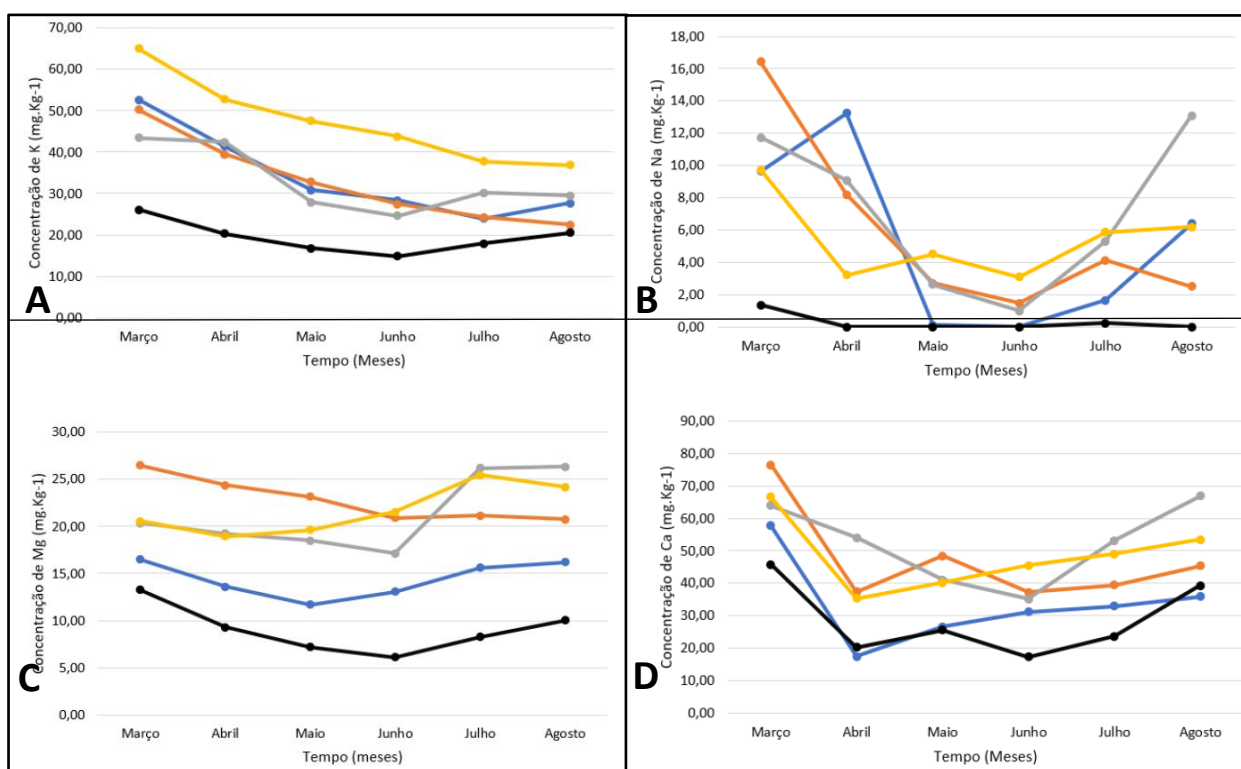


Figura 13– Análises elementares de lixiviação (ICP – OES)

Os teores de silício (Si), fósforo (P) e alumínio (Al) apresentaram variações substanciais nas análises após início do tratamento, porém não foram significantes. Por outro lado, observou-se incremento nos teores lixiviados de outros elementos importantes para a qualidade do solo.

O magnésio (Mg), em todos os tratamentos, apresentou valores superiores comparados ao início dos testes. Foi determinada a diferença de $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ no material lixiviado quando comparado ao vaso controle no mês de agosto. O magnésio desempenha um papel fundamental como macronutriente secundário no solo, sua principal função está na presença das moléculas de clorofila, tendo papel na absorção de luz e transferência de energia durante a fotossíntese das plantas (MULTIPRIME, 2021).

Os teores de potássio (K) lixiviado também foram superiores durante o estudo, todavia é perceptível diminuição ao longo dos meses de monitoramento, se aproximando a cada mês dos valores determinados no Vaso Controle. Quando comparado ao tratamento SP80, os valores iniciais de $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ no início do experimento reduziram para $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ao final de 6 meses. De acordo com Paglia et. al. (2007), para solos arenosos, como o da área de estudo (franco-arenoso), o processo de perda de K por lixiviação são mais intensas, com menor capacidade de retenção do elemento. É um macronutriente primário que por sua vez desempenha um papel essencial nos processos metabólicos das plantas, desde funções na regulação da entrada de dióxido de carbono (por meio do controle da abertura e fechamento dos estômatos) até ativação de sistemas enzimáticos (ANDRADE et al., 2000).

Outro elemento de destaque foi o cálcio (Ca), onde os valores se mantiveram ligeiramente superiores no final do monitoramento quando comparado com o vaso controle. Este macronutriente secundário, diferente de K, apresentou constância em seus teores de lixiviação durante os 6 meses. Este comportamento pode ter auxiliado na diminuição da acidez do solo (Tabela 9), uma vez que atua como agente redutor diminuindo a toxidez de alumínio, cobre e manganês (LABORSOLO, 2013).

Por fim, em relação ao sódio (Na), sugere-se a ausência significativa desse elemento no solo antes do início do tratamento, uma vez que os teores de sódio estiveram presentes nos quatro tipos de tratamento em até $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ superiores ao vaso controle. O teor mais expressivo foi observado no tratamento SF60, atingindo $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ no primeiro mês de coleta. Os valores considerados prejudiciais à capacidade produtiva do solo variam conforme a relação de saturação por sódio (SSR) e a concentração absoluta de sódio. A SSR, que representa a proporção do sódio trocável em relação à capacidade de troca catiônica total do solo, é um importante indicador de risco de degradação. De acordo com Richards (1954), solos com SSR acima de 15% são classificados como sódicos, o que pode levar à degradação estrutural, redução da infiltração de água e

impactos na produtividade. Além disso, concentrações de sódio trocável superiores a 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ também são indicativas de salinização ou sodicidade que comprometem o crescimento das plantas (FAO, 1985). No presente estudo, os níveis de sódio encontrados, de até 16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, permanecem muito abaixo desses valores críticos, indicando que o sódio presente não afetou negativamente a capacidade produtiva do solo nas condições avaliadas.

A apresentação e plotagem dos gráficos dos teores de lixiviação revelam que, mesmo dentro de um monitoramento de curto prazo, é possível identificar tendências estatisticamente significativas no comportamento dos elementos de interesse. Estas podem ter implicações benéficas para a qualidade do solo, como o aumento dos teores de cálcio (Ca) para a correção da acidez ou do magnésio (Mg) para melhorias na eficiência fotossintética ou podem apresentar resultados negativos, como o aumento do sódio (Na), acarretando ao solo a um estresse salino.

Portanto, é imperativo que o monitoramento constante seja mantido para avaliar e responder a essas tendências, posto que, apesar da constância de alguns resultados, possivelmente quando acompanhados durante o monitoramento de médio e longo prazos, podem vir a demonstrar perspectivas diferentes, visto que é esperado das técnicas de rochagem um processo de lixiviação mais lento. Esse efeito residual da remineralização tem sido amplamente reconhecido, destacando-se como um dos benefícios principais das práticas de rochagem, devido à liberação gradual de nutrientes ao longo do tempo (LEHMANN et al., 2002).

A validação das análises foi testada pelos métodos Kruskal Wallis (Tabela 11) e Student-Newman-Keuls (Tabela 12), utilizando o software "IBM SPSS Statistics 23". Kruskal Wallis para conferir a significância dos resultados entre o controle e os outros tratamentos e Newman para comparações dos resultados entre pares (controle/tratamento).

Tabela 11 - Resultados obtidos para cada elemento a partir do método de Kruskal Wallis.

Método Kruskal Wallis		
Potássio (K)	H	16,873
	p	0,002
Magnésio (Mg)	H	22,705
	p	0,0001
Sódio (Na)	H	12,114
	p	0,016
Silício (Si)	H	0,066
	p	0,99
Fósforo (P)	H	2,271
	p	0,686
Alumínio (Al)	H	2,577
	p	0,63
Cálcio (Ca)	H	11,841
	p	0,018

O grau de liberdade (GL) foi estabelecido como 4, "H" é empregado para denotar o coeficiente estatístico de Wallis, enquanto "p" é representa o nível de significância do resultado. Nesse cenário, a determinação da significância estatística é estabelecida com base em um limiar de 5% (0,05), ou seja, valores de "p" menores que 0,05 indicam relevância estatística e, portanto, suportam a continuação da análise dos dados.

Tabela 12 - Resultados obtidos pelas comparações entre tratamentos e Controle a partir do método Student-Newman-Keuls.

Elementos	Controle - SP60		Controle - SF80		Controle - SF60		Controle - SP80	
	Difer. Postos	p	Difer. Postos	p	Difer. Postos	p	Difer. Postos	p
K	14,74	0,011	13,38	0,016	13,61	0,004	27,9	0,000
Mg	5,41	0,002	13,76	0,000	12,26	0,000	12,67	0,000
Na	4,91	0,054	5,64	0,036	6,87	0,007	5,16	0,001
Ca	5	0,503	18,76	0,034	23,79	0,006	19,73	0,012

Após os testes comparativos, apenas para o cálcio, o tratamento SP60 não apresentou diferença significativa em relação ao controle. Esse resultado pode estar relacionado à menor quantidade (60 gramas) utilizada e à maior granulometria do material (pó), o que reduz a área de contato e, conseqüentemente, a taxa de dissolução. A dissolução é mais intensa em materiais com partículas mais finas, como o filler, que têm maior área superficial disponível para a liberação dos nutrientes (ALMEIDA et al., 2022).

5. Conclusão

Economia Circular na Indústria da Mineração

A técnica de rochagem é a utilização de pós de rocha como condicionador de solo, com potencial liberação de nutrientes. O uso de fertilizantes químicos solúveis, como é feito na área de estudo do Campo do Cocho, traz vantagens como a disponibilização imediata de nutrientes para a planta, mas também acarreta perda de grande parte do produto por lixiviação, junto a um alto valor de investimento agregado. O uso do pó de rocha oriundo da pedreira Partecal-Partezani que gerou o material de Folhelho com frações de calcário dolomítico e a Stavias que gerou o resíduo de diabásio, como fonte de macro e micronutrientes para o solo, se destaca como técnica potencialmente positiva para melhorar alguns indicadores de qualidade do solo, porém, em um monitoramento de curto prazo, não se mostrou eficiente para ampliar de forma generalizada a qualidade do solo.

Entende-se que a adequação do solo para sustentar o crescimento das plantas e a atividade biológica é uma função das propriedades físicas (porosidade, capacidade de retenção de água e estrutura) e das propriedades químicas (capacidade de fornecimento de nutrientes, pH, teor de sal etc.) (DORAN & PARKIN, 1994). Alguns estudos sugerem que a qualidade do solo está simplesmente relacionada com a quantidade que a lavoura produz (KARLEN et. al., 1997). Outros, enfatizam a importância de demonstrar como a qualidade do solo afeta a alimentação e a qualidade dos alimentos (HORNICK, 1992). Finalmente, a qualidade do solo afeta também o habitat fornecido para uma ampla variedade de biota (WARKENTIN, 1995). De acordo com DORAN & PARKIN (1994) o conceito de qualidade do solo pode ser entendido como a capacidade de um solo funcionar, dentro dos limites do ecossistema, para sustentar a produtividade biológica, manter a qualidade ambiental e promover a saúde de plantas e animais.

Com base nas informações obtidas durante esse estudo, é possível concluir que os valores dos macronutrientes e micronutrientes mencionados nos resultados são influenciados pelos diferentes tratamentos de remineralização. Essa abordagem oferece diversos benefícios, como a redução dos custos de aquisição, a mitigação dos impactos ambientais decorrentes do uso de fertilizantes inorgânicos e uma contribuição positiva para o tratamento do passivo ambiental da mineração. A utilização das técnicas de rochagem permite a liberação gradual de nutrientes das rochas, minimizando as perdas por lixiviação e promovendo a disponibilidade sustentável desses nutrientes a médio e

longo prazo (DUARTE, 2013). É ainda importante ressaltar que caso o experimento tivesse sido conduzido com a introdução de plantas nos vasos, a consequente absorção de nutrientes pelos vegetais poderia ter alterado a proporção encontrada nos vasos ou na água de lixiviação.

O pó de rocha, de acordo com Van Strateen (2007) e confirmado pelos resultados obtidos contribui para recompor a fração de minerais que comumente passam pelos processos de intemperismo em solos arenosos, portadores de nutriente importantes para o solo, que por sua vez melhoraram, mesmo que de forma sutil, a capacidade de troca catiônica (CTC), controlando os valores de pH do solo e estimula a sua atividade biológica.

O modelo econômico que prevalece nas operações de mineração, o modelo linear, tem demonstrado causar sérios danos ao meio ambiente, devido à exploração excessiva de recursos naturais, à poluição e ao aumento significativo na geração de resíduos. Para abordar essa problemática, é imperativo buscar uma estratégia econômica que minimize seu impacto ambiental ao longo do ciclo, desde a extração de recursos até a fabricação, visando reduzir o desperdício no processo produtivo e a diminuição da vida útil dos produtos (Murray, Skene, Haynes, 2017).

O modelo econômico linear caracteriza-se por ser um sistema unidirecional, no qual se observa a extração de recursos naturais, a produção de bens manufaturados e o descarte inadequado de resíduos ao longo da cadeia de valor e pós-consumo. Em contraposição a esse paradigma de "pegue, faça e despeje" (Korhonen et al., 2018), o conceito de economia circular e suas práticas emergem como uma alternativa promissora dos dias atuais.

A transição do modelo econômico linear para um sistema circular enfrenta diversos desafios, decorrentes de fatores preexistentes. Tais desafios incluem a complexidade da rede de produção, a enraizada mentalidade do modelo econômico tradicional, a falta de ferramentas e métodos eficazes para mensurar os benefícios da circularidade (Veleva, Bodkin, 2018). No entanto, a Economia Circular se destaca como uma solução que permite a conciliação do crescimento econômico com a proteção ambiental e sua conscientização, dissociando o crescimento econômico do esgotamento de recursos naturais (Jesus et al., 2019; Suárez Eiroa et al., 2019).

A transição do modelo econômico linear para a Economia Circular é uma resposta crucial aos danos ambientais causados pela exploração desenfreada de recursos e pelo descarte inadequado de resíduos de ambas as mineradoras. Oferece uma perspectiva promissora para conciliar o crescimento econômico com a proteção ambiental, desvinculando o paradigma do desenvolvimento econômico estar diretamente alinhado ao esgotamento de recursos. Portanto, é fundamental a exploração de novas tecnologias, como a do estudo em questão, que promovam a conservação dos recursos naturais alinhado a melhoria da qualidade do solo e a promoção de práticas sustentáveis em diversos setores da sociedade, visando um futuro mais equilibrado e próspero para o planeta. O pó de rocha usado nesse estudo são resíduos provenientes de pedreiras que não tem destinação adequada, e são mantidos em pilhas no entorno da área de mineração desativada, se caracterizando como um grande desafio ambiental. Os maiores riscos são poluição e acidentes devido a instabilização das pilhas de rejeito (Bascetin et al., 2016). Desenvolvimento sustentável e redução das emissões de carbono resultam, dentre outras ações, do aproveitamento máximo dos produtos da mineração e contribui, especialmente, com os ODS 11 – Comunidades e Cidades Sustentáveis- e ODS12 – Produção e Consumo Responsáveis (Kinnunen & Haksonen, 2019).

6. Referências

A. Bascetin, S. Tuylu, D. Adiguzel, O. Ozdemir New technologies on mine process tailing disposal. *J. Geol. Res. Eng.*, 2 (2016), pp. 63-72

ALMEIDA, J. A.; CUNHA, G. O.; HEBERLE, D. A.; MAFRA, Á. L. Potential of olivine melilitite as a soil remineralizer according to particle size and rates. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 57, p. e01445, 2022.

AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. 2007. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ.

ANDRADE, A. C.; FONSECA, D. M. da; GOMIDE, J. A.; ALVAREZ, V. H.; MARTINS, C. E.; SOUZA, D. P. H. de. Produtividade e Valor Nutritivo do CapimElefante cv. Napier sob Doses Crescentes de Nitrogênio e Potássio. *Rev. Brasileira de zootecnia*, v. 6, n. 29, p. 1589-1595, 2000.

BARROS, José. Fertilidade do solo e nutrição das plantas. 2020.

BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. Introdução à difração de raios-xem cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**, v. 5, p. 411-438, 1980.

COLA, Geovana Poton Arcobeli; SIMÃO, João Batista Pavesi. Rochagem como forma alternativa de suplementação de potássio na agricultura agroecológica. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 4, p. 3, 2012.

COLZATO, Marina. **Fundamentos de espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado (ICP OES)**. 2021. Universidade de São Paulo.

DA SILVA, Luciana Maria; DA SILVA BERTI, Mariana Pina. Manganês no solo e nas plantas: uma revisão. **Scientific Electronic Archives**, v. 15, n. 3, 2022.

DE ANDRADE, João Carlos et al. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. 2001.

Disponível em: <https://sites.usp.br/cmaa/fundamentos-icp-oes/>. Acesso em: 13 set. 2023.

DO AMARAL, Sérgio Estanislau. Geologia e petrologia da formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. **Boletim IGA**, v. 2, p. 03-81, 1971.

DORAN, J.W.; PARKIN, T.B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J.W.; COLEMAN, D.C.; BEZDICEK, D.F.; STEWART, B.A. (Eds.). Defining soil quality for a sustainable environment. Madison, Wisconsin: Soil Science Society American, 1994. p. 3-21. (Special Publication, 35).

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

FAO (Food and Agriculture Organization). ***Irrigation and Drainage Paper 29: Water quality for agriculture***. Rome: FAO, 1985. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em: [data de acesso].

FIELD, Andy. **Descobrimos a estatística usando SPSS**/Andy Field; tradução Lorí Viali. – 2. Ed. – Porto Alegre: Artmed, 2009. 688p.: il.; 25cm

GONÇALVES, B. Teste de Student-Newman-Keuls bootstrap: proposta, avaliação e aplicação e dados de produtividade da graviola. **Unifal-mg.edu.br**, 2015.

GONÇALVES, Marco Aurélio Clemente; PINHEIRO, Mariele Regina. Três momentos da ciência, três desfechos surpreendentes: similaridades e disparidades no percurso do descobrimento. **Rev. Ciênc. Desenvol**, v. 10, n. 1, p. 197-208, 2017.

HOLANDA, Cecília Costa. **Identificação de agrominerais silicáticos através de caracterização geoquímica, mineralógica e físico-química dos pós de brita de duas pedreiras da região Nordeste**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso.

HORNICK, Sharon B. Factors affecting the nutritional quality of crops. *American Journal of Alternative Agriculture*, v. 7, n. 1-2, p. 63-68, 1992.

KARLEN, D.L.; MAUSBACH, M.J.; DORAN, J.W.; CLINE, R.G.; HARRIS, R.F.; SCHUMAN, G.E. Soil quality: a concept, definition and framework for evaluation. *Soil Science Society America Journal*, v.61, n.1, p.4-10, 1997.

KLEIN, V. A.; LIBARDI, Paulo Leonel. Densidade e distribuição do diâmetro dos poros de um Latossolo Vermelho, sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 26, p. 857-867, 2002.

KORHONEN, Jouni et al. Circular economy as an essentially contested concept. **Journal of cleaner production**, v. 175, p. 544-552, 2018.

LEHMANN, J.; KERSEY, B.; MATSUI, Y. **Nutrient leaching from volcanic ash soils.** *Geoderma*, v. 107, n. 2, p. 111-123, 2002.

LEAL, G. S.; SILVA, D. A. DE O.; SOPELETE, M. C. Conceitos básicos de bioestatística. **Pesquisa na área biomédica: do planejamento à publicação**, v. II, p. 137–180, 2005.

MACHADO, Fábio Braz. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas de parte da borda leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo. 2005.

Macronutrientes: conhecendo o Cálcio. Disponível em: <<https://laborsolo.com.br/analise-quimica-de-solo/macronutrientes-conhecendo-o-calcio>>. Acesso em: 26/10/2023

MULTIPRIME. Importância do magnésio para as plantas. Disponível em: <https://www.multiprime.com.br/post/importancia-do-magnesio-para-plantas>. Acesso em: 26/10/2023

MURRAY, Alan; SKENE, Keith; HAYNES, Kathryn. The circular economy: an interdisciplinary exploration of the concept and application in a global context. **Journal of business ethics**, v. 140, p. 369-380, 2017.

NAPOLITANO, Hamilton B. et al. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.

OLIVEIRA, F.H.T.; NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B. & BARROS, N.F. Fertilidade do solo no sistema plantio direto. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V. & COSTA, L.M., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2. p.393-486

PACHECO, Katiellen Amorim. **ESPECTROSCOPIA ATÔMICA: UMA BREVE REVISÃO**. 2022.

PAGLIA, Edmilson C. et al. Doses de potássio na lixiviação do solo com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, p. 94-100, 2007.

RICHARDS, L. A. (Ed.). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. Washington: United States Department of Agriculture (USDA), 1954. (Agriculture Handbook, 60).

RITCHEY, K.D.; SOUZA, D.M.G.; LOBATO, E. & CORREA, O. Calcium leaching to increase rooting depth in brazilian savannah Oxisol. *Agron. J.*, 72:40-44, 1980

RODRIGUES, M. et al. Mining coproducts as alternative sources of nutrients for the cultivation of sugarcane (*Saccharum officinarum*). **Journal of Cleaner Production**, v. 291, p. 125925, abr. 2021.

RONQUIM, C. C. Conceitos De Fertilidade Do Solo E Manejo Adequado Para as Regiões tropicais. **Boletim De Pesquisa E Desenvolvimento**, v. 8, 1 jan. 2010.

SILVA, Davi José; ARAÚJO, CA de S. Agricultura irrigada: a importância da adubação. In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. 2005.

SIMONETI, S.; CIRO ANTÔNIO ROSOLEM. Efeito da calagem e sulfato de amônio no algodão: I - Transporte de cátions e ânions no solo. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, v. 30, n. 3, p. 425–432, 1 jun. 2006.

SPERA, Silvio Tulio et al. Efeito de pastagens de inverno e de verão em características físicas de solo sob plantio direto. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1193-1200, 2006.

SUÁREZ-EIROA, Brais et al. Operational principles of circular economy for sustainable development: Linking theory and practice. **Journal of cleaner production**, v. 214, p. 952-961, 2019.

TEIXEIRA, G. C. M.; ROCHA, A. M. S.; OLIVEIRA, K. S.; SANTOS SARAH, M. M.; OLIVEIRA FILHO, A. S. B.; PRADO, R. M.; PALARETTI, L. F. Silício na mitigação dos estresses por deficiência de manganês e pelo déficit hídrico em mudas pré brotadas de cana-de-açúcar. *Científica*, v. 48, n. 2, p. 170-187, 2020.

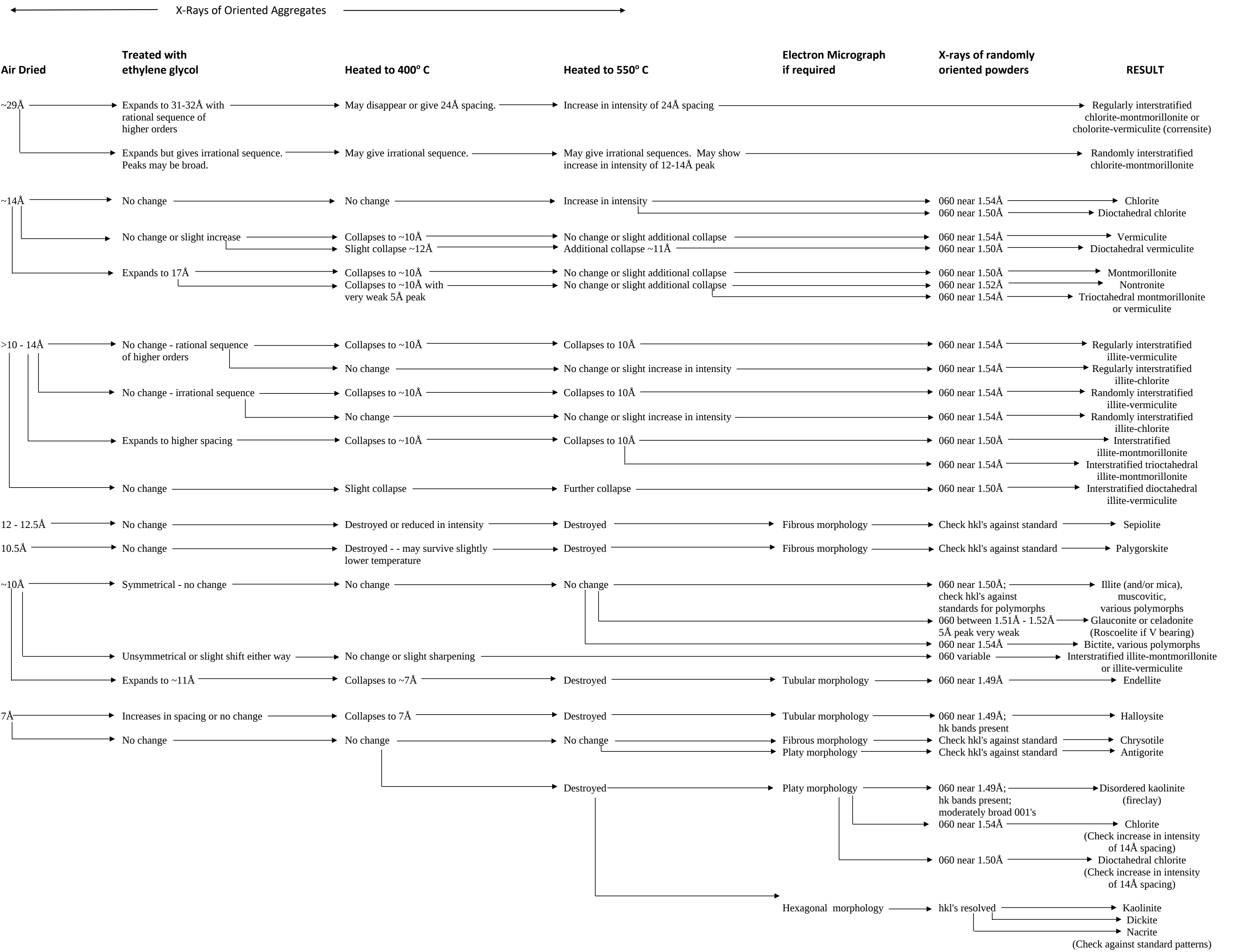
VAN STRAATEN, P. (2007). Agrogeology: The use of rocks for crops, 1st ed. Enviroquest Ltd., Cambridge, Ontario CA.

VELEVA, Vesela; BODKIN, Gavin. Corporate-entrepreneur collaborations to advance a circular economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 20-37, 2018.

WARKENTIN, Benno P. The changing concept of soil quality. Journal of soil and water conservation, v. 50, n. 3, p. 226-228, 1995.

WARR, Laurence N. IMA–CNMNC approved mineral symbols. **Mineralogical Magazine**, v. 85, n. 3, p. 291-320, 2021.

ANEXO 1 - Clay Mineral Identification Flow Diagram



Fonte: U. S. Geological Survey Open-File Report 01-04