



## Caracterização química do resíduo sólido gerado na extração de pedra ametista por espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva.

Arci Dirceu Wastowski<sup>1</sup>, Cristiano Schmitt<sup>1</sup>, Edson Bruno Brondani<sup>1</sup>,  
Genesio Mario da Rosa<sup>1</sup>, Fernanda Volpatto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Agronômicas e Ambientais/Centro de Educação Superior Norte-RS-CESNORS/campus de Frederico Westphalen/Universidade Federal de Santa Maria-UFSM (wastowski@ufsm.br)

### Resumo

A preservação do meio ambiente, o uso racional de recursos naturais e a mudança de postura da sociedade frente às questões ambientais têm levado a buscar um melhor desempenho e minimização do impacto ambiental provocado pela atividade de garimpagem. Aliados a esses fatores, está à constatação de que a geração de resíduos sólidos em grandes quantidades sem que haja uma destinação final adequada, resulta em grandes impactos ambientais e sociais. Deste modo o objetivo deste trabalho foi à caracterização química qualitativa e quantitativa dos resíduos sólidos gerados na extração de pedra ametista, nas indústrias de mineração do município de Ametista do Sul no estado do Rio Grande do Sul, por espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF). Esta técnica é nova e possui várias vantagens em relação as técnicas convencionais, como a adaptabilidade para automação, análise rápida e multielementar, preparação simplificada da amostra e um bom limite de detectabilidade dentro do exigido por muitas amostras ambientais. Neste trabalho foram analisadas 10 amostras do resíduo sólido de extração e caracterizados 19 elementos químicos. Os dados resultantes dessa pesquisa darão o suporte para estabelecer possíveis danos ambientais que os resíduos sólidos gerados na extração de pedra ametista possam causar ao meio ambiente e também verificar se estes possuem potencial para serem utilizados na agricultura como fertilizante ou na construção civil.

*Palavras-chave: Rochas. Caracterização. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.*

Área Temática: Resíduos Sólidos.

### Abstract

*The preservation of the environment, rational use of natural resources and change in attitude of society against environmental issues have led to seek a better performance and minimizing the environmental impact caused by mining activity. Allied to these factors is the fact that the generation of solid residues in large quantities without an adequate final destination, resulting in major environmental and social impacts. Thus the objective of this work was the qualitative and quantitative chemical characterization of solid residues generated in the extraction of amethyst stone, in the mining town of Ametista do Sul in the state of Rio Grande do Sul, by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF). This technique is new and has several advantages over conventional techniques, such as adaptability to automation, rapid analysis and multielement, simplified sample preparation and a good detectability limit to the extent required by many environmental samples. We studied 10 samples of the solid residue extraction and characterized 19 chemical elements. The data resulting from this research will provide support for environmental damages that solid residues generated in the extraction of amethyst stone can cause to the environment and also check if they have the potential to be used as fertilizer in agriculture or construction.*

*Key words: Rocks. Chemical Elements; X-Ray Fluorescence Spectrometry*

*Theme Area: Solid Residues.*



## 1 Introdução

A preocupação constante na utilização racional do solo e dos recursos minerais tem levado à busca de estudos adequados que possibilitem o uso equilibrado do ecossistema.

As descobertas dos inúmeros danos ambientais resultantes das práticas inadequadas das disposições dos resíduos têm aumentado o conhecimento e a preocupação da população do planeta sobre esta questão. Nos últimos anos, esta preocupação tem sido manifestada e concretizada, através da promulgação de uma série de legislações federais, estaduais e municipais.

Logo, o crescimento das atividades industriais traz, sem dúvida, benefícios econômicos para os estados e municípios. No entanto, estas atividades geram resíduos que necessitam ser gerenciados adequadamente, a fim de garantir a preservação ambiental. O crescimento desse setor e, consequentemente, da quantidade e diversidade de resíduos gerados, aumenta o desafio a ser enfrentado pelas indústrias, já que este gerenciamento é de competência das mesmas (KOPEZINSKI, 2000).

O Brasil possui uma formação mineral decorrente de um derrame basáltico ocorrido a milhares de anos. Esse evento de enormes proporções atingiu todo o continente sul americano e uma geologia muito típica e peculiar se formou em decorrência desse acontecimento. Um derrame de lava, de constituição básica e vulcânica favoreceu a formação de depósitos minerais no subsolo, necessitando apenas da intervenção humana para que fossem explorados.

No município de Ametista do Sul-RS ocorreu a formação de geodos, que são estruturas geológicas que possuem na sua maioria cristais de ametista na sua parede interna, os geodos são encontrados nos derrames de basalto envolto pelo mesmo. A retirada dos geodos do basalto é feita manualmente escavando furnas na rocha, onde é feita a extração da pedra, é depositado uma grande quantidade de rejeito da extração (basalto) que é retirado das furnas e depositado nas encostas perto das furnas, causando a degradação do local e um péssimo aspecto visual.

A extração desse mineral é a principal atividade econômica do município de Ametista do Sul. Porém, como toda a extração mineral, existe uma série de impactos sobre o meio ambiente nos locais onde ocorrem essas atividades, pois, após a retirada da pedra preciosa, resta um grande volume de resíduos, os quais são depositados nas encostas próximas da mina, causando a degradação dessas áreas.

Os tipos de mineração e as características do depósito mineral também afetam a paisagem. Os impactos paisagísticos em lavras mineiras são resultantes dos aspectos das escavações a céu aberto, como também da disposição dos rejeitos em superfície, das barragens de rejeitos, etc. Com todas estas atividades, o meio ambiente sofrerá as consequências com a provocação de impactos visuais, no ar, qualidade da água, no solo, etc.

Atualmente existem algumas tentativas de uso deste rejeito na região, um exemplo é a utilização do resíduo da extração parcialmente degradado como fertilizante nas culturas. Essa é uma prática utilizada pelos agricultores nas regiões próximas na mina, porém, sem estudos científicos que comprovem a composição do resíduo e eficácia. Outra alternativa que vem discutida, para a destinação do resíduo, seria a aplicação como agregado na construção civil.

Como a aplicação agrícola de rejeitos, isoladamente ou misturados a outros rejeitos orgânicos ou substratos, tem sido avaliada como possível destinação dos resíduos gerados em vários processos industriais e como isso tem uma implicação ambiental importante, é necessário estabelecer protocolos de análise confiáveis para o monitoramento dos rejeitos imobilizados, dos compósitos formados pela sua mistura com condicionadores químicos inorgânicos ou orgânicos e dos solos sobre os quais, para fins agrícolas, forem adicionados. Em geral, os resíduos sólidos industriais, contêm uma variedade de materiais e substâncias que apresentam periculosidade.



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Brandt (2004) descreve a caracterização, quantificação e qualifica os diversos tipos de resíduos gerados pela empresa em todas as suas atividades, pois através desses estudos de caracterização, qualificação e quantificação serão possíveis evitar vários tipos de riscos provenientes de resíduos sólidos de uma indústria de mineração, tais como: contaminação do solo, contaminação da água, riscos de propagação de doenças, riscos de emissões atmosféricas sem controle, destruição da flora local e afastamento da fauna, riscos de afeto na imagem institucional, aumento de materiais particulados contaminados, risco no manejo com o ácido sulfúrico, etc.

O desenvolvimento de uma estratégia de gestão de resíduos é de extrema importância, apesar de ser um processo complexo, pois visa conseguir um balanço razoável entre dois objetivos conflitantes: a maximização da redução do risco de contaminação/poluição e a minimização de custos financeiros.

Visando uma minimização do impacto ambiental provocado pela atividade de garimpagem da ametista, a análise das propriedades químicas que constituem esses resíduos torna-se de fundamental importância, para que uma vez conhecida às características químicas desses resíduos eles finalmente possam ter um destino adequado. A utilização desse resíduo como parte componente de um fertilizante ou como um fertilizante, e consequentemente possa ser utilizado para a prática agrícola, é uma das alternativas que vem sendo questionada nas regiões de garimpo, tendo em vista que o mesmo apresenta um bom desenvolvimento quando incorporado no solo em áreas de culturas agrícolas.

Dessa forma, o presente trabalho justifica pelo potencial de degradação das áreas mineradas, bem como a contaminação de solo e água em especial pela disposição de grandes quantidades de rejeitos gerados por tal atividade que ocasionam. Bem como pela necessidade de novas tecnologias que diminuam o potencial de impacto ambiental da atividade de mineração.

Com a idéia de dinamizar o processo de análise e caracterização química destes resíduos por meio de análises mais rápidas e de simples realização, a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), destaca-se como uma importante alternativa, com crescente utilização na caracterização química de diversos materiais, tais como: solos (DANTAS et al., 1981; WASTOWSKI et al., 2010), rochas (ALBERS et al., 2002; FERREIRA et al., 2003), cerâmicas (BONA et al., 2007), materiais biológicos (CAVALCANTE et al., 2008), partículas suspensas no ar (MORAES, 2009) e líquidos (PATACA et al., 2005). As técnicas de determinação da composição química de elementos químicos convencionais são demoradas e geram um alto custo de reagentes e com várias etapas para se conseguir quantificar muitos elementos. Esta técnica nova de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) possui várias vantagens na análise química de elementos como: adaptabilidade para automação, análise rápida multielementar, muito importante devido a interdependência entre os micro nutrientes nos sistemas biológicos, preparação simplificada da amostra, limite de detectabilidade dentro do exigido por muitas amostras biológicas e baixo custo com reagentes e tempo.

Assim, o objetivo desta pesquisa é quantificar os elementos químicos presentes nos resíduos sólidos da extração de ametista no município de Ametista do Sul no estado do Rio Grande do Sul, por espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva. Com a composição química dos rejeitos da extração de pedra ametista podemos estabelecer possíveis danos ambientais que os resíduos possam causar ao meio ambiente e também verificar se estes possuem potencial para serem utilizados na agricultura como fertilizante ou incorporados na construção civil.



## 2 Metodologia

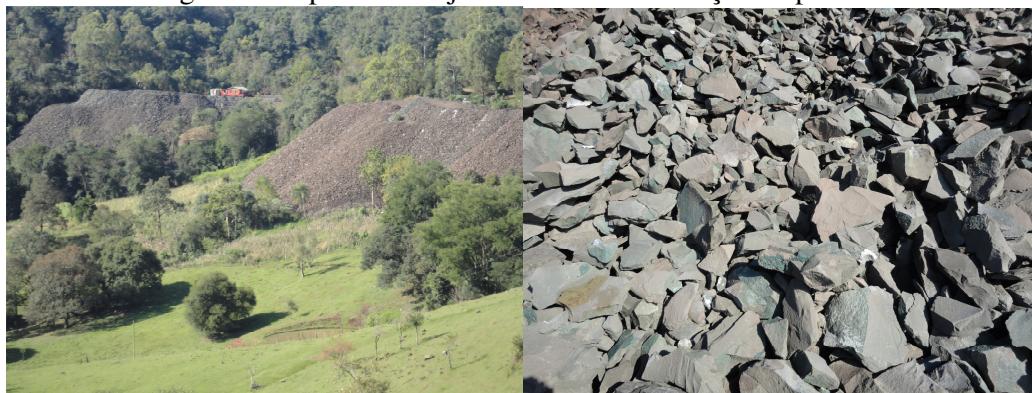
O trabalho foi realizado no Laboratório de Análise e Pesquisas Químicas (LAPAQ) da Universidade Federal de Santa Maria, *campus* de Frederico Westphalen – RS. As amostras de resíduos sólidos da extração de pedra ametista foram coletadas um depósito de uma furna no município de Ametista do Sul no estado do Rio Grande do Sul (Figura1).

Figura1: Localização geográfica do município de Ametista do Sul.



As amostras coletadas em um depósito de rejeitos (Figura 2) de uma furna e em seguida passaram por um processo de corte na forma de retângulos obtendo-se amostras com peso entre 220 e 410g. Os 10 (dez) corpos de provas das amostras (Figura 3) foram lavados com água destilada e secos em estufa a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24h até peso constante.

Figura 2- Depósito de rejeitos sólidos da extração de pedra ametista.



A análise multielementar de elementos químicos das amostras foi realizada por meio de Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), do modelo Shimadzu EDX-720. Sendo selecionadas as seguintes condições de operação do equipamento: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo 184  $\mu\text{A}$  e 25  $\mu\text{A}$  respectivamente, colimador de 10 mm, tempo real de integração de 300 s, tempo morto do detector de 40% e 39%, sob vácuo e detector de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. O método analítico utilizado denomina-se de método dos Parâmetros Fundamentais (PF).



Figura 3. Os 10 corpos de prova de resíduos sólidos que foram analisados.



### 3 Resultados

Na caracterização química dos resíduos sólidos, realizada através da técnica de EDXRF, foram detectados um total de 19 elementos químicos, compreendidos entre o sódio (Na) e urânio (U).

No quadro 1 são apresentados os resultados referentes às concentrações (em mg/kg) dos elementos químicos determinado nos resíduos sólidos.

Quadro 1: Resultados da concentração (mg/kg) de elementos químicos (E.Q.) das análises das amostras de resíduo sólido.

AMOSTRAS E.Q.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Média	Desvio padrão
SiO <sub>2</sub>	51,707	42,994	46,676	46,865	46,157	46,330	44,245	46,809	47,542	47,496	<b>46,68</b>	<b>2,4</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,137	21,297	19,322	18,014	18,843	18,000	19,554	18,841	19,024	19,083	<b>18,91</b>	<b>1,18</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,037	11,906	13,834	15,346	15,616	15,760	11,132	12,481	14,294	14,489	<b>13,99</b>	<b>1,72</b>
CaO	8,955	15,499	12,084	12,031	12,389	12,591	16,551	13,269	10,733	10,498	<b>12,46</b>	<b>2,29</b>
TiO <sub>2</sub>	3,104	4,358	4,166	3,431	3,909	3,933	4,180	3,881	3,656	3,923	<b>3,85</b>	<b>0,39</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,279	nd	2,658	2,116	nd	2,466	1,498	2,588	2,324	2,377	<b>2,29</b>	<b>0,39</b>
K <sub>2</sub> O	1,021	2,429	1,921	2,475	1,833	1,618	2,042	2,687	1,841	1,916	<b>1,98</b>	<b>0,51</b>
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,228	0,242	0,150	0,129	0,332	0,329	0,232	0,170	0,198	0,244	<b>0,23</b>	<b>0,07</b>
MnO	0,224	0,240	0,240	0,201	0,242	0,234	0,239	0,215	0,238	0,241	<b>0,23</b>	<b>0,01</b>
SrO	0,106	0,130	0,132	0,105	0,107	0,104	0,132	0,116	0,109	0,113	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,103	0,155	0,140	0,125	0,147	0,144	0,132	0,123	0,137	0,141	<b>0,13</b>	<b>0,02</b>
ZrO <sub>2</sub>	0,070	0,086	0,083	0,073	0,073	0,072	0,083	0,078	0,074	0,073	<b>0,08</b>	<b>0,01</b>
CdO	0,014	nd	nd	nd	nd	nd	0,016	nd	nd	0,017	<b>0,02</b>	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010	0,015	0,013	0,013	0,011	0,011	0,014	0,014	0,012	0,012	<b>0,01</b>	-
NbO	0,006	nd	0,007	0,006	0,005	0,007	0,006	nd	nd	0,006	<b>0,01</b>	-
SO <sub>3</sub>	nd	0,683	0,321	0,373	0,287	0,136	0,724	0,448	0,238	0,332	<b>0,39</b>	<b>0,21</b>
CuO	nd	0,049	nd	0,042	0,177	0,054	0,045	nd	0,037	0,037	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>
ZnO	0,021	0,031	0,026	0,024	0,029	0,027	0,028	0,022	0,031	0,030	<b>0,03</b>	-
BaO	nd	nd	nd	0,868	0,377	0,340	0,929	nd	0,638	0,388	<b>0,59</b>	<b>0,27</b>

nd= não detectado –concentração abaixo de 1mg/kg.

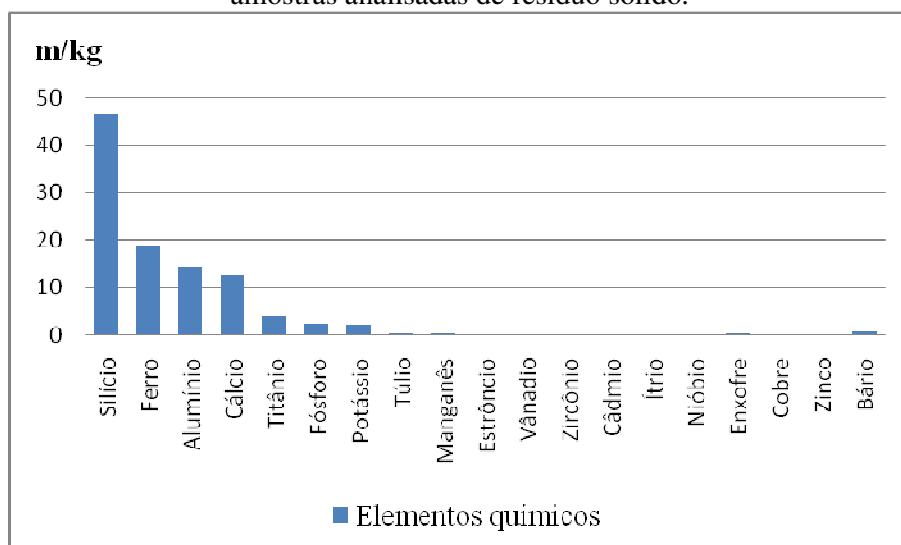


### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

O macronutriente cálcio se destacou com as maiores concentrações em torno de 12,46 mg/kg (Gráfico 1), variando de 8,955 a 15,499 mg/kg (Quadro 1). Além das altas concentrações de cálcio que poderiam direcionar a utilização deste resíduo sólido para a agricultura, como fonte de  $\text{Ca}^{2+}$ , também se destaca os altos teores de fósforo (2,29 mg/kg) e potássio (1,98 m/kg), respectivamente e em menor concentração o elemento manganês (0,23 mg/kg). Estes elementos são considerados fundamentais para o desenvolvimento das plantas, desta forma, pode-se observar o potencial nutritivo que tem este resíduo para utilização na agricultura.

Gráfico 1. Médias das concentrações de todos os elementos químicos encontrados nas 10 amostras analisadas de resíduo sólido.



Quanto aos elementos classificados como metais tóxicos não foram detectados em nenhuma amostra (Gráfico 1), demonstrando que este material pode ser incorporado na construção civil, sem que ocorra uma contaminação do meio ambiente.

#### 4 Conclusão

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) pode ser utilizada para a caracterização dos níveis de elementos químicos presentes em resíduo sólidos oriundos da extração de pedra ametista.

É de fundamental importância a constituição química da rocha e suas características físicas para propor um destino no resíduo gerado da extração de pedra ametista, diminuindo assim o impacto ambiental na região. Para esta caracterização química a técnica EDXRF demonstrou ser uma excelente ferramenta rápida, não destrutiva da amostras, sem o uso de reagentes e possibilitando quantificar vários elementos químicos ao mesmo tempo.

Assim este estudo tenta minimizar o impacto da extração da pedra ametista, principalmente no município de Ametista do Sul -RS, já que é o principal extrator da pedra no estado, dando um fim viável para o rejeito da garimpagem que, por não apresentar elementos químicos poluidores ao meio ambiente, poderá ser usado na agricultura como fertilizante agrícola ou incorporado na construção civil.



## 5 Referências

- ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B. & BOSCHI, A. O. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.* **Revista Cerâmica**, 48(305), 2002, pg. 34-37.
- BONA, I. A. T., SARKIS, J. E. S. & SALVADOR, V. L. R. *Análise arqueométrica de cerâmica Tupiguarani da região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).* **Química Nova [online]**. 30, 4, 2007, pg.785-790.
- BRANDT, Meio Ambiente. **Plano de Gestão Ambiental** – Companhia Níquel Tocantins. Niquelândia – GO, 2004, Cap. 5 – 10p.
- CAVALCANTE, C. Q., SATO, I. M., SALVADOR, V. L. R., SAIKI, M. *Determinação de paládio em amostras biológicas aplicando técnicas analíticas nucleares,* **Química Nova**, Vol. 31, No. 5, 2008, pg. 1094-1098.
- DANTAS, C. C., DANTAS, H. DA S., VAN'T DACK, L. & VAN GRIEKEM, R. *Análise de solos por meio de Fluorescência de Raios X Não-Dispersiva.* **Química Nova**, 1981, pg. 110-116.
- FERREIRA, B. A., FABRIS, J. D., SANTANA, D. P. & CURI, N. *Óxidos de ferro das frações areia e silte de um Nitossolo desenvolvido de basalto.* **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27, 2003, pg. 405-413.
- KOPEZINSKI, I. **Mineração x Meio Ambiente, principais impactos ambientais e seus processos modificadores.** Porto Alegre: Ed. Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, 2000.
- MARGUÍ, E., HIDALGO, M., QUERALT, I. *Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks,* **Spectrochimica Acta Part B**, 60, 2005, pg. 1363 – 1372.
- MORAES, L. M. B. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira/São Paulo.** Tese de Doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. 118f.
- PATACA, L. C. M., BORTOLETO, G. G. & BUENO, M. I. M. S., *Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva.* **Química Nova**, vol.28, n.4, 2005, pp. 579-582.
- WASTOWSKI, A. D., DA ROSA, G. M., CHERUBIN, M. R. & RIGON, J. P. G. *Caracterização dos Níveis de Elementos Químicos em Solo, Submetido a Diferentes Sistemas de Uso e Manejo, Utilizando Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF).* **Química Nova**. 7, 2010, pg. 1449- 1452.