

Potencial de Aplicação dos Serpentinóis como Insumo na Agricultura Sustentável

Eyler Gomes Bello Tavares

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Geoquímica Ambiental, D. Sc.

Adão Benvindo da Luz

Co-orientador, Engenharia de Minas, D. Sc.

Silvia França

Co-orientadora, Engenharia Química, D. Sc.

Ricardo Gonçalves Cesar

Co-orientador, Geologia Ambiental, M. Sc.

Resumo

O presente trabalho trata da avaliação do potencial de aplicação, econômico e ambiental, do uso de serpentinitos como insumo na agricultura com base na realização de ensaios físicos, químicos e biológicos. Os resultados revelaram que as frações mais grosseiras, entre 20 e 65 malhas, apresentaram teores maiores de Mg e menores de Cr; sendo as mais adequadas para o uso do serpentinito na agricultura. Esta fração corresponde a 30% da rocha cominuída abaixo de 6malhas, significando baixo gasto energético partindo-se dos estéreis da mina de amianto. Ainda, a extração aquosa de Mg de serpentinito em 65malhas foi promissora, indicando o possível uso desta solução aquosa em ensaios de vegetação, bem como em testes de toxicidade. O teste de toxicidade agudo com oligoquetas mostrou uma relação positiva entre incremento de doses de serpentinito em solo e mortalidade, em cenários de acúmulo do mineral por uso crônico. Portanto, os dados indicam a viabilidade do uso dos serpentinitos na agricultura sustentável.

1. Introdução

Desde a década de 70, com o advento da questão ambiental, autoridades públicas e privadas têm buscado soluções economicamente sustentáveis para o destino final de resíduos sólidos e efluentes. No que se refere à indústria mineral, o interesse em reaproveitar o estéril das minas de amianto decorre do fato desse material possuir minerais que contem elevados teores de magnésio (Mg). O Mg é um macronutriente secundário, necessário para a formação de um expressivo número de enzimas e para a fotossíntese, pois a clorofila é um complexo de porfirina-magnésio. Os sintomas da falta de Mg aparecem geralmente nas folhas mais velhas e os frutos produzidos são geralmente menores que os normais (Lima et al., 2009). Além disso, a acidez dos solos pode ser traduzida pela presença de Al e/ou teores baixos de Ca + Mg, ficando clara a necessidade de aplicação destes elementos em nossos solos.

Uma preocupação, entretanto, decorrente do uso dessa rocha para agricultura é o fato da mesma apresentar, em sua composição geoquímica, teores consideráveis de cromo (Cr), que podem ser nocivos às plantas, solos e

aos consumidores do produto agrícola final. A toxicidade do Cr está atrelada ao seu estado de oxidação, sendo a forma hexavalente cancerígena e, portanto, mais tóxica que a espécie trivalente (Cr^{+3}) (Katz & Salem 1993).

Neste sentido, bioensaios com oligoquetas podem fornecer informações importantes sobre a toxicidade desses elementos no solo, por serem facilmente cultivados em laboratório, sensíveis à presença de contaminantes e por desempenharem papel fundamental na cadeia trófica terrestre (Liu et al. 2005 *apud* Cesar et al. 2008).

O presente trabalho trata da avaliação preliminar da viabilidade econômica e ambiental do uso de serpentinito, um silicato de Ca e Mg, proveniente do estéril da mina de amianto em Minaçu-Goiás, como insumo na agricultura.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação do Material e Análise Granulométrica

A rocha (serpetintito) utilizada neste trabalho é proveniente dos estéreis das minas de amianto da SAMA, a qual foi enviada ao CETEM, previamente britada. No CETEM, esta foi cominuída a uma granulometria abaixo de 06malhas. Após essa etapa, o material foi homogeneizado utilizando pilhas cônicas e, em seguida, em pilha longitudinal e quarteado em alíquotas de 1 kg, 2 kg e 3 kg. A análise granulométrica foi executada em um peneirador vibratório a úmido, utilizando 1 kg de amostra, em peneiras da série Tyler. As frações obtidas foram filtradas e secas em estufa a 50°C.

2.3 Caracterização Mineralógica

Esta foi efetuada por Difração de Raios-X. O material moído em moinho de bolas e peneirado a 150 malhas foi analisado utilizando o equipamento Bruker-D4 Endeavor. O difratograma de Raios-X (DRX) da amostra foi obtido pelo método do pó, nas seguintes condições de operação: radiação Co $K\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 2 a 80° 2 θ .

2.4 Caracterização Química

A análise química da amostra foi realizada utilizando a Fluorescência de Raios-X. A amostra foi moída da mesma forma que para DRX e fundida a 1100°C com fundente tetraborato de lítio. A pérola fundida foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X BRUKER-AXS modelo S4- Explorer, equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semi-quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software *Spectra plus* v.1.6 no modo *standardless method*, sem curva de calibração específica.

2.5 Índice de Trabalho

O ensaio de Índice de Trabalho (WI) foi realizado de acordo com os procedimentos descritos em Barbato & Sampaio (2007). O WI corresponde à energia total, expressa em kWh por tonelada curta (907 kg), necessária para reduzir o minério, desde o tamanho teoricamente infinito até 80% passante em 106 μm .

2.6 Ensaio Gravítico em Mesa oscilatória

Este foi realizado de acordo com Sampaio et al. (2007). Consiste na separação de distintas frações da amostra, com base na diferença de densidade dos grãos. A eficiência do processo foi avaliada pelo balanço de massa e metalúrgico dos produtos. Os testes 1 e 2 diferiram na inclinação.

2.7 Ensaio para Extração de Magnésio e Cromo

Para a realização deste experimento, foram utilizados 5 g de amostra (> 65 malhas), que foram agitadas com água deionizada (50 mL), em um agitador Marconi MA-420 e velocidade 300 RPM, durante diferentes tempos de residência: 1, 2, 3, 4, 12, 24 e 48 h. Ao final, a solução extratora foi filtrada e o sobrenadante enviado para a determinação do teor de Mg e Cr total, por Absorção Atômica.

2.8 Ensaio Granuloquímico

Este visou determinar a concentração preferencial de Mg e Cr em distintas frações granulométricas, obtidas segundo procedimentos já descritos. As frações obtidas foram enviadas para análise química para-determinação do teor total de Cr e Mg, por Absorção Atômica.

2.9 Ensaio de Toxicidade Aguda com Oligoquetas (*Eisenia andrei*)

Teste de toxicidade aguda (15 dias) mede a letalidade das oligoquetas e foi realizado de acordo com ASMT (2004), em triplicata, com 200 gramas de solo úmido (45%) e 10 organismos para cada réplica. O solo artificial é constituído de 70% de areia, 20% de caulim e 10% de casca de coco (ASTM, 2004). Antes de serem introduzidos no solo, os oligoquetas foram deixados sobre papel de filtro umedecido, por 24 horas, para o purgamento do conteúdo intestinal. O critério utilizado para crescer os solos de serpentinito seguiu a concentração de intervenção agrícola para cromo estabelecida em CETESB (2005), de 150 mg/kg. Dessa forma, os solos foram acrescidos de serpentinito de forma que as concentrações de cromo total correspondessem a cinco (10,12% - Dose I), dez (20,24% - Dose II) e quinze vezes (30,36 1% -Dose II) aquele teor, criando cenários críticos de toxicidade, para se testar a hipótese de acumulação do contaminante pelas sucessivas aplicações de serpentinito em solo.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise Granulométrica e Caracterização Mineralógica

A análise granulométrica da rocha cominuída abaixo de 6malhas indicou uma maior distribuição em massa (30%) na fração - 10 + 20 malhas, seguida da fração - 6 + 20 malhas, conforme mostrado na Figura 1, indicando que mais de 70% do material estão nestas frações.

Os resultados referentes à Difração de Raios-X (Figura 2) revelaram como fases minerais majoritárias: crisotila, caulinita, calcita, cromita, gibbsita, olivina. Constatou-se a presença abundante de minerais magnesianos, típico dos serpentinitos. Ressalta-se que a não presença de serpentinito deve-se ao fato do mesmo ser amorfo e, portanto, não detectável pela Difração de Raios-X.

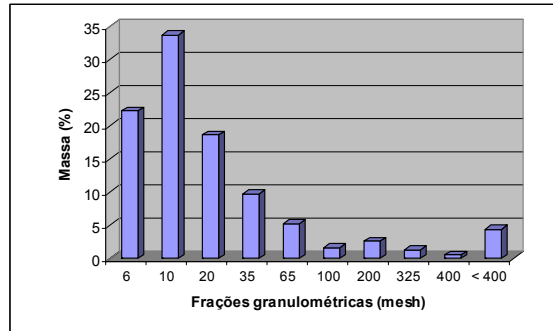


Figura 1 – Distribuição granulométrica da amostra de serpentinito cominuido abaixo de 6malhas.

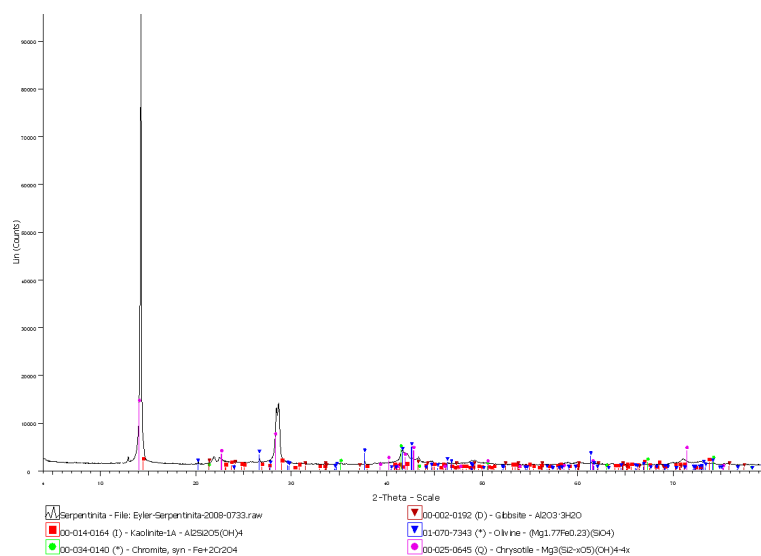


Figura 2. Difratoograma de raios-X da amostra de serpentinito (amostra *in natura*).

Foi verificada a presença de carbonato de cálcio provavelmente vindo da calcita através de uma reação com HCl, havendo um borbulhamento dado pela liberação de dióxido de carbono. A não identificação da calcita pela Difração deve-se a sua baixa concentração, abaixo da faixa de detecção do equipamento. A atuação do intemperismo sobre os minerais de cromita sugere a liberação de formas ionizadas de cromo para o ambiente, ressaltando a necessidade de avaliar a potencial oxidação e conseqüentes efeitos adversos à saúde de ecossistemas aquáticos e terrestres. Em adição, a presença de crisotila aponta para possíveis exposições ambientais com danos à saúde humana, sobretudo no que se refere aos efeitos deletérios sobre o sistema respiratório.

3.2 Caracterização Química

A caracterização química (Tabela 1) revelou elevados teores de Mg (mais de 45% do total) e de Si. No que se refere ao potencial tóxico do uso desse material na agricultura, é importante ressaltar a concentração de 0,54% de Ni e, sobretudo, do teor de 0,74% para o Cr, em decorrência da elevada toxicidade associada à espécie

hexavalente. Em concordância com a caracterização mineralógica, foram detectados teores de Ca que possivelmente refletem a presença de minerais de calcita.

Tabela 1 – Composição química, expressa em óxidos, para o serpentinito Minaçu.

<i>Composição elemental expressão em óxidos</i>	<i>Concentração (%)</i>	<i>Composição elemental expressão em óxidos</i>	<i>Concentração (%)</i>
<i>Al₂O₃</i>	0,58	<i>MnO</i>	0,13
<i>CaO</i>	0,13	<i>NiO</i>	0,54
<i>Cr₂O₃</i>	0,74	<i>SiO₂</i>	40,56
<i>Fe₂O₃</i>	11,34	<i>SO₃</i>	0,14
<i>MgO</i>	45,70	<i>Perda ao fogo</i>	15,19

3.3 Ensaio de trabalho

O experimento revelou que a energia gasta para a moagem foi de 19 KWh/ton. Este resultado será utilizado, futuramente, em avaliação de viabilidade econômica da utilização de serpentinito na agricultura.

3.4 Ensaio gravítico por mesa oscilatória

Os resultados mostrados na Tabela 2 demonstram que o método de separação foi eficiente, com o Teste 2 sendo ligeiramente superior, sendo possível obter frações com elevados teores de Mg e baixos teores de Cr (fração mais leve). Do ponto de vista econômico, a obtenção de frações com elevados teores de Mg é extremamente promissora, em virtude da possibilidade da utilização de baixas quantidades do material na agricultura. Sob o viés ambiental, a obtenção de frações com baixas de concentrações de Cr é muito importante, devido à potencial toxicidade associada ao Cr⁺⁶.

Tabela 2. Balanços de massa (Teor) e metalúrgico (Dist.) para Mg e Cr

Produtos	Teste 1					Teste 2				
	Peso (%)	MgO		Cr ₂ O ₃		Peso (%)	MgO		Cr ₂ O ₃	
		Teor	Dist	Teor	Dist		Teor	Dist	Teor	Dist
Rejeito	12,35	36,97	11,55	2,05	51,48	12,35	30,18	9,68	7,45	78,16
Misto	45,06	39,63	45,2	0,35	32,07	45,06	39,29	45,96	0,41	15,69
Concentrado	42,59	40,12	43,25	0,19	16,45	42,59	40,12	44,36	0,17	16,45
Alimentação	100	45,7	100	0,74	100	100	45,7	100	0,74	100

3.5 Ensaio para Extração de Magnésio e Cromo

Os resultados mostrados na Figura 3 indicam uma relação positiva entre o tempo de contato com a solução extratora, e o teor de Mg em solução aquosa, sendo que em 48 horas foi produzida uma solução de 160mg/L de Mg. Os teores de Cr ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico (0,3 mg/L). Estas constatações sugerem uma baixa liberação do Cr para o ambiente, e uma elevada disponibilidade para o Mg em água, realçando o potencial de aplicação do material na agricultura. Em trabalhos futuros serão realizados experimentos com períodos maiores de tempo (para determinar o ponto de saturação da solução aquosa por Mg) e com outras soluções extratoras, bem como avaliações toxicológicas destas soluções em solos.

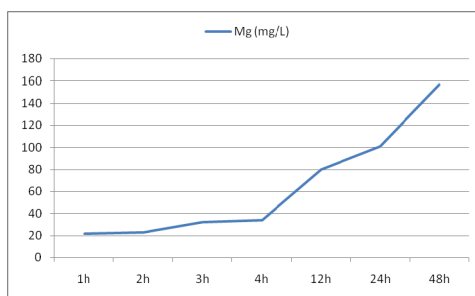


Figura 3. Influência do tempo na extração aquosa de magnésio a partir de serpentinito

3.6 Ensaio Granuloquímico

A fração mais grosseira, entre 20 e 65 malhas, apresentou maiores teores de Mg em comparação às demais frações. Por outro lado, os teores de Cr total foram preferencialmente maiores para as frações mais finas (entre 100 e 400 malhas). Estas constatações sugerem, do ponto de vista econômico e ambiental, que é mais vantajoso trabalhar com as frações mais grosseiras.

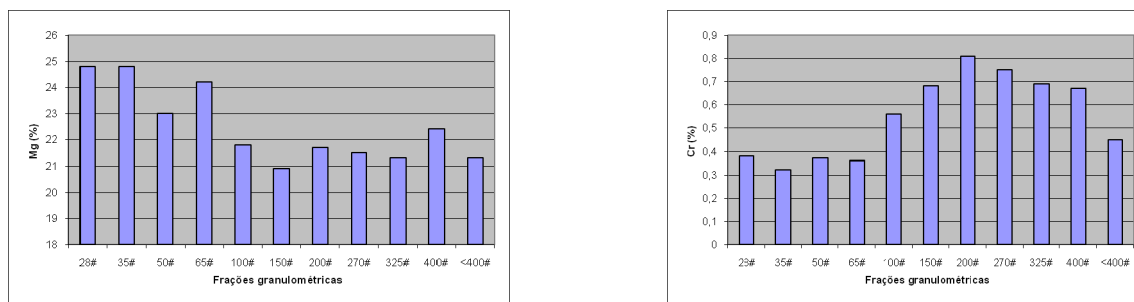


Figura 4. Teores de Mg e Cr total em distintas frações granulométricas.

3.7 Ensaio de Toxicidade Aguda com Oligoquetas

O ensaio demonstrou uma tendência de incremento de dose e incremento de letalidade, conforme mostrado na Figura 5, sugerindo uma relação dose-resposta que deverá ser investigada. É importante destacar que a menor dose utilizada correspondeu a uma concentração de Cr cinco vezes superior à proposta pela CETESB como intervenção agrícola, em cenário de acúmulo de serpentinito no solo. Entretanto, estes resultados não inviabilizam o emprego desta rocha na agricultura, pois deve-se investigar, também, o uso do extrato aquoso de Mg em ensaios futuros, ressaltando-se que os resultados obtidos com o ensaio de extração (item 3.6) denotam a liberação de baixas concentrações de Cr para a solução do solo.

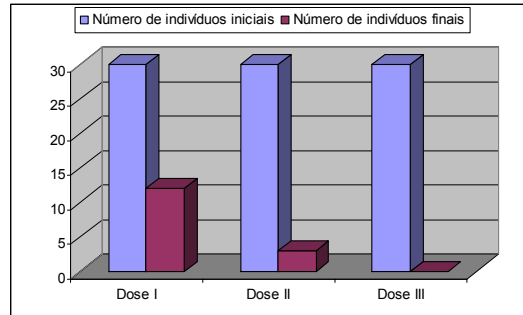


Figura 5 – Mortalidade de oligoquetas expostos, em teste agudo, aos solos acrescidos do serpentinito

4. Conclusões

As principais fases minerais identificadas foram: crisotila, olivina, gibsita, caulinita, cromita. Os resultados sugerem que a fração granulométrica entre 20 e 65malhas é a mais adequada para o uso do serpentinito na agricultura, uma vez que contem maiores teores de Mg e menores de Cr; corresponde a 30% da rocha cominuída abaixo de 6malhas, significando baixo gasto energético partindo-se dos estéreis da mina de amianto. Ainda, a extração aquosa de Mg da rocha em 65malhas foi promissora, com cerca de 160mg/L Mg em 48 horas, sem ainda atingir a saturação e indicando o possível uso desta solução aquosa em ensaios em casa de vegetação, bem como em testes de toxicidade. O teste de toxicidade agudo com oligoquetas em solo acrescido do material mostrou uma relação positiva entre incremento de doses de serpentinito em solo e mortalidade, em cenários de acúmulo do mineral por uso crônico.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa concedida; aos colegas do LEMA e do LECOMIN; ao Técnico Severino Marques; ao Prof. Luis Carlos Bertolino e aos meus orientadores Zuleica Castilhos, Adão B. da Luz, Silvia França e Ricardo Cesar.

6. Referências Bibliográficas

- ASTM (American Society for Testing and Materials) 2004. Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia fetida* and the *Enchytraeid* Potworm *Enchytraeus albidus*.
- Barbato CN, Sampaio JV (2007) Determinação experimental do índice de trabalho. In: Sampaio JV, França SC, Braga PFA. Tratamento de Minérios – práticas laboratoriais. Ed. CETEM/MCT, cap10, 169-189.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2005. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Março/2008.
- Cesar RG, Egler S, Polivanov, H, Castilhos Z, Rodrigues, A P, Araujo, P (2008) Biodisponibilidade de metilmercúrio, zinco e cobre em distintas frações granulométricas de solo contaminado utilizando oligoquetas da espécie *Eisenia andrei*. Anuário do Instituto de Geociências, 31(2): 33-41.
- Katz SA, Salem H (1993) The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. J Appl Toxicol 13: 217-224
- Sampaio JA, Almeida SLM, Silva AO (2007) Ensaios em mesas oscilatórias. In: Sampaio JV, França SC, Braga PFA. Tratamento de Minérios – práticas laboratoriais. Ed. CETEM/MCT, cap 14, 255-268.