

CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA SERPENTINITO PARA APLICAÇÃO COMO CORRETIVO DE SOLOS ÁCIDOS

Aline M. S. Teixeira^{1,2}, Francisco M. S. Garrido¹, João A. Sampaio² & Marta E. Medeiros¹

¹ Departamento de Química Inorgânica/ Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ - CEP 21.941-909.

² Centro de Tecnologia Mineral/CETEM-MCT.

Av. Pedro Calmon, 900. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ - CEP 21.941-908.

E-mail: haline_santos@iq.ufrj.br

RESUMO

O serpentinito é uma rocha metamórfica ultrabásica composta essencialmente dos óxidos de magnésio, cálcio e silício. A rocha serpentinito em estudo é o estéril da mina de cromita, localizada no município de Andorinhas, BA. Para a utilização desta rocha como corretivo de solos ácidos, são fundamentais a caracterização e avaliação de suas propriedades físicas e químicas conforme a legislação para corretivos de acidez, e classificá-la quanto ao seu risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente. As amostras da rocha, após etapas de preparação, foram submetidas à análise químicas, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A análise dos resultados obtidos demonstra que o serpentinito, em estudo, é constituído principalmente de dolomita, calcita e diopsídio. A avaliação da rocha serpentinito, para aplicação na agricultura, segundo a instrução normativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para corretivos de acidez, atende os limites de tolerância especificados pela legislação. A classificação da rocha quanto a sua periculosidade, de acordo com normas da ABNT, a partir dos resultados do teste de lixiviação, classifica a rocha serpentinito como um resíduo não perigoso.

PALAVRAS-CHAVE: Serpentinito, Corretivo de Solos, Acidez.

ABSTRACT

The serpentinite is an ultra basic and metamorphic rock consisting mainly of magnesium, calcium and silicon oxides. The rock under study is a host rock of chromite mine located in Andorinhas, BA. In order to use serpentinite in agriculture as a corrective of acid soils, it is essential to evaluate its physical and chemical characteristics according to the legislation for corrective acidity, as well as its potential risk to public health and the environment. After comminution, samples of rock were submitted to chemical analysis, XRD and SEM-EDS. The analysis of results confirms that our serpentinite rock consists mainly of dolomite, calcite and diopside. The assessment of serpentinite rock in order to be use in agriculture, according to the MAPA's normative instructions for corrective acid, meets the tolerances specified by the legislation. Moreover, the rock classification was carried out to determine it's hazardous, according to ABNT standards. Based on the results, obtained in the rock's leaching test, our serpentinite rock should be classified as a non-hazardous waste.

KEY WORDS: Serpentinite, Corrective of Soils, Acidity.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao clima predominantemente tropical, a maior parte dos solos brasileiros tende a ser ácida. Os solos com elevada acidez proporcionam às plantas, altas concentrações de alumínio tóxico, baixa capacidade de troca catiônica e redução na atividade orgânica e biológica, de modo que limita a disponibilidade de muitos nutrientes à maioria das culturas. Assim, para obter eficiência na capacidade produtiva das plantas é necessário corrigir ou neutralizar a acidez do solo.

Nas últimas décadas foram desenvolvidos diversos estudos (Prado e Fernandes, 2000; Filho e outros, 2004) referente à aplicação de novas fontes alternativas para a correção e fertilização do solo, com destaque para as rochas calcárias. A utilização destes novos insumos minerais na agricultura, além de corrigir a acidez do solo, contribui com a reposição de nutrientes, o que reduz o consumo de fertilizantes industriais. Os efeitos benéficos para a fertilidade do solo e a nutrição das plantas podem ampliar o potencial de uso de rochas como corretivos de solos e, desta forma, agregar valor a estas novas fontes de insumos alternativos, em virtude do seu efeito multinutriente e condicionador de solos (Silverol e Filho, 2007). Um aspecto fundamental na busca dessas novas fontes de insumos alternativos é que estes se encontrem próximos às regiões de cultivo, a fim de reduzir o custo do transporte, de modo a contribuir com a sustentabilidade da produção agrícola.

Contudo, a utilização destes insumos minerais na agricultura precisa ser exaustivamente planejada, em decorrência da sua composição química, de modo que, aplicações em excesso podem implicar em um desequilíbrio nutricional e o acúmulo de componentes indesejáveis no solo (Moreira e outros, 2006). Desta forma, é imprescindível conhecer as características químicas, físicas e mineralógicas da rocha, assim como avaliar a sua viabilidade de aplicação e tornar mais seguro o uso da rocha como corretivo agrícola.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2006) define como corretivos de acidez, produtos que além de promover a correção da acidez do solo, fornecem cálcio e/ou magnésio. A legislação estabelece, de acordo com as características de cada material, as especificações quanto: o poder de neutralização; a soma das percentagens dos óxidos de cálcio e magnésio; e o poder relativo de neutralização total. Assim, para a utilização de novas fontes de insumos na agricultura é necessária avaliação das suas características químicas e físicas.

Ademais, a rocha deverá ser classificada quanto a sua periculosidade e solubilidade, conforme as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1987a,b,c,d). A periculosidade do resíduo é avaliada em função de suas propriedades físicas, químicas e infecto-contagiosas, de maneira que os resíduos sejam classificados em três classes: Classe I – Perigoso; Classe II – Não Inerte e Classe III – Inerte. Os resíduos perigosos são aqueles que possuem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os resíduos não inertes possuem propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade e/ou solubilidade em água. Já os resíduos inertes são os resíduos que não disponibilizam ou não dispõem de constituintes solubilizados em concentrações superiores aos limites estabelecidos pela norma NBR 10004 (ABNT, 1987a).

O presente trabalho tem como finalidade caracterizar a rocha serpentinito, segundo aspectos químicos, físicos e estruturais, para aplicação na agricultura como corretivo e fertilizante alternativo de solos ácidos. O serpentinito, em estudo, é o estéril de uma mina de cromita, pertencente ao grupo FERBASA, localizada no município de Andorinhas, BA. A rocha também será avaliada conforme as especificações para corretivos de acidez, definidas pela legislação e, classificada de acordo com o risco potencial ao meio ambiente e à saúde humana.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação das amostras da rocha serpentinito, por intermédio das etapas de britagem, moagem e homogeneização, foi utilizado um quarteador Jones. Em seguida, as amostras obtidas foram submetidas aos ensaios de caracterização química e mineralógica.

A distribuição granulométrica da rocha britada foi determinada por meio de peneiras, segundo a série Tyler. Para o ensaio de análise granulométrica foi utilizado 1 kg da amostra da rocha britada com granulometria abaixo de 3,33 mm.

A composição química da rocha foi obtida pelas técnicas de gravimetria (SiO_2), titulação potenciométrica (Cl), absorção atômica com chama acetileno/ar (K, Na) e espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivo (Al, Fe, Ca, Mg, Mn, P_2O_5).

A identificação das fases constituintes da rocha serpentinito foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX), no equipamento *Brucker D4 Endeavor*, com passo do goniômetro de $0,02^\circ$ em 2θ , com 1 segundo de tempo de contagem e radiação $\text{Co-K}\alpha$ (35 kV/40 mA), na faixa angular (2θ) variando de 5° a 80° . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com os padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software *Bruker EVA*[®].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro dispersivo de energia (MEV-EDS), LEO S440, em modo de alto vácuo, permitiu identificar a morfologia e os principais constituintes da amostra homogeneizada da rocha serpentinito. As partículas foram acondicionadas em suporte próprio e recobertas com prata (Ag), pelo método arco voltaico e injeção por vácuo, formando uma camada de 20 nm de prata.

Para a avaliação da rocha como corretivo de acidez, segundo a legislação (Brasil, 2006), foram determinadas as suas características químicas e físicas de acordo com o método analítico oficial (Brasil, 2007). A rocha foi cominuída até granulometria inferior a 2,00 mm, a fim de adequá-la aos limites granulométricos estabelecidos pela instrução normativa. A reatividade da rocha foi determinada por meio da distribuição granulométrica nas peneiras ABNT 10, 20 e 48 malhas. O poder de neutralização total foi definido por meio da titulação ácido-base, em que o excesso de ácido é quantificado por alcalimetria. A partir dos resultados da composição química da rocha, pelo método de espectrofotometria de emissão óptica (Ca, Mg), foi determinada a soma das percentagens dos óxidos de cálcio e magnésio. O poder relativo de neutralização total foi calculado conforme o método analítico oficial (Brasil, 2007).

O potencial poluidor da rocha foi determinado conforme as instruções descritas nas normas técnicas da ABNT (1987a,b,c,d). Neste contexto, foi verificado que a mesma não consta nos anexos da norma NBR 10004, em que são listados os resíduos perigosos. Deste modo, a avaliação da periculosidade do material foi realizada segundo a NBR 10005, a qual avalia a toxicidade do resíduo e define o limite máximo da concentração dos poluentes no extrato obtido do teste de lixiviação. Este ensaio se resume na agitação da rocha com água deionizada, à temperatura ambiente e a seguir, ajustar o pH para 5,0 com adição de ácido acético 0,5 N em três intervalos: 15, 30 e 60 min, sendo que foi respeitado o limite máximo de ácido acético estipulado pela norma técnica, que é de 4,0 mL/g do material sólido da amostra (ABNT, 1987b). O teste prosseguiu com a agitação da amostra por um período de 24 h, após a correção do pH.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da rocha serpentinito (% m/m) em estudo é apresentada na Tabela I. A análise destes resultados indica que a rocha é rica em Ca e Mg. Ademais, a rocha possui quantidades significativas de Fe, K e Mn, o que em princípio favorece a sua aplicação como fonte complementar de nutrientes agrícolas.

Tabela I - Composição química da rocha serpentinito.

Composição	% em peso	Composição	% em peso
CaO	33,70	K ₂ O	0,223
MgO	20,94	MnO	0,126
SiO ₂	13,31	Cl	0,072
Na ₂ O	0,456	P ₂ O ₅	0,023
Fe ₂ O ₃	0,447	P.F. (1000°C) *	30,30
Al ₂ O ₃	0,408		* P.F. - Perda ao Fogo.

Os resultados obtidos no ensaio da distribuição granulométrica, após a etapa de cominuição, estão ilustrados na Figura 1. Como observado, cerca de 48% das partículas da rocha possuem granulometria superior a 1,651 mm e aproximadamente 11% inferior a 0,147 mm.

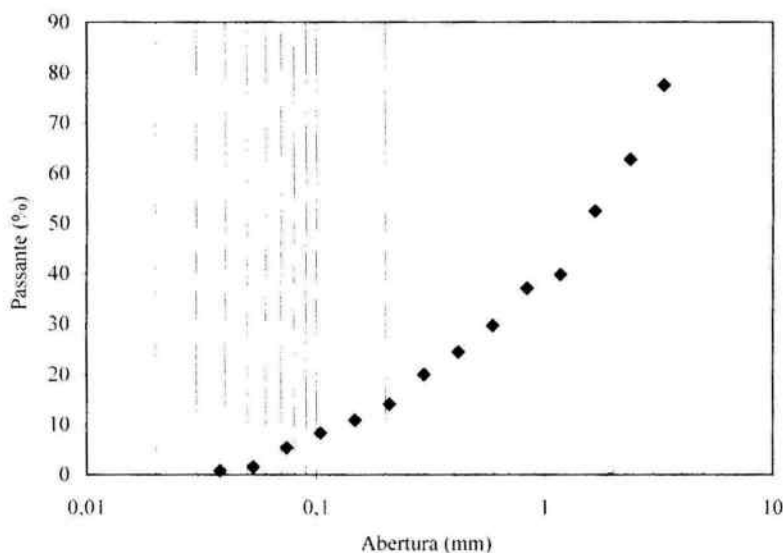


Figura 1 - Representação granulométrica da rocha serpentinito, após o processo de cominuição.

A análise do difratograma de raios X (Figura 2) do serpentinito indica sua composição mineralógica básica: dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], calcita (CaCO_3), diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) e muscovita [$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$].

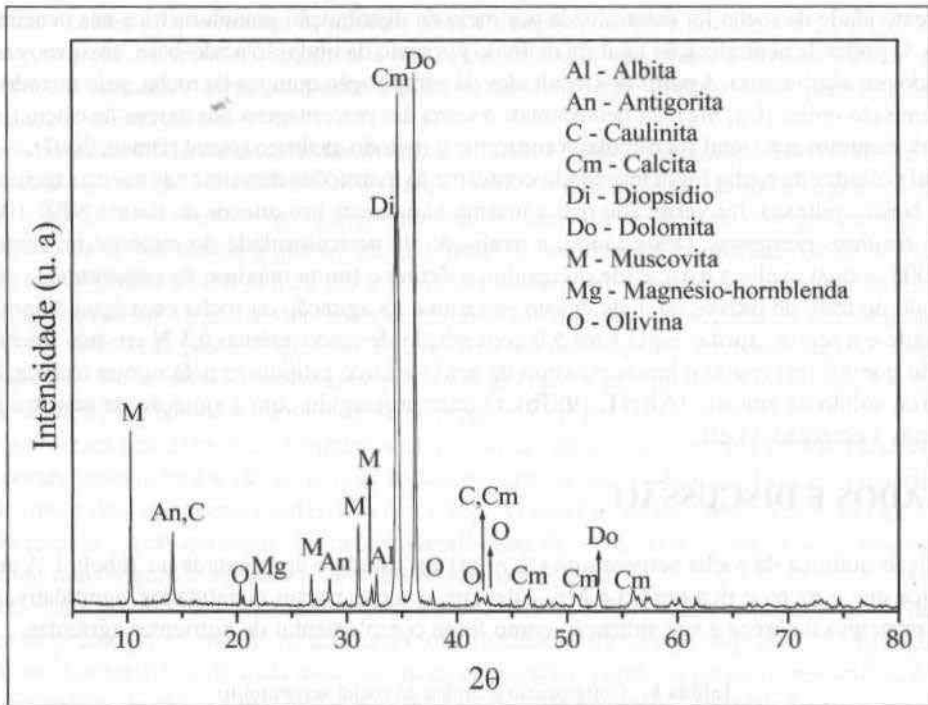


Figura 2 – Difratograma de raios X da rocha serpentinito.

Por meio da MEV-EDS, Figura 3, identificou-se a forma irregular das partículas da rocha, assim como os principais constituintes minerais, corroborando com os resultados de DRX.

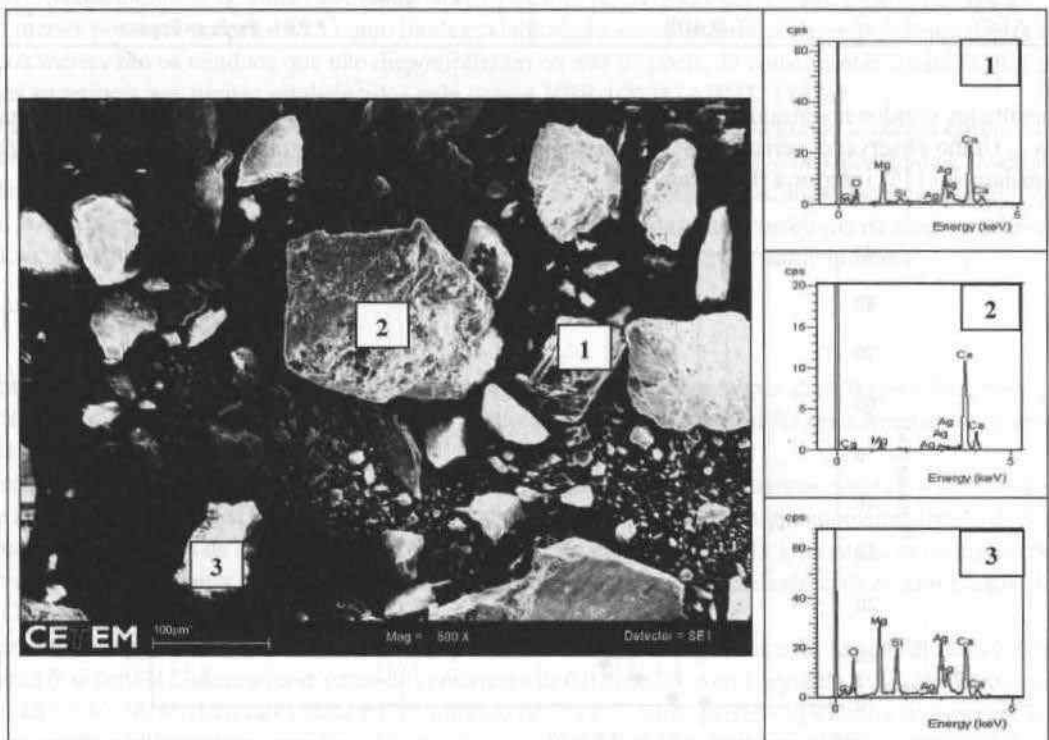


Figura 3 – Imagem da rocha serpentinito: (1) dolomita, (2) calcita e (3) diopsídio.

A classificação granulométrica para a determinação da reatividade, de acordo com a instrução normativa para corretivos de acidez (Brasil, 2006), é apresentada na Tabela II. Os dados obtidos na distribuição granulométrica da ro-

cha, assim como os resultados obtidos para o poder de neutralização em equivalente de carbonato de cálcio, a soma das percentagem dos óxidos de cálcio e magnésio e o poder relativo de neutralização total, Tabela III, atendem os limites de tolerância das garantias para corretivos de solos, de acordo com a instrução normativa vigente.

Tabela II – Classificação granulométrica da rocha serpentinito, de acordo com o MAPA.

Malha (ABNT)	Abertura (mm)	Material Passante (%)	Especificação mínima para material passante (%)
10	2,00	98,47	95,0
20	0,84	74,37	66,5
48	0,30	47,52	47,5

Tabela III – Características dos corretivos de acidez para a rocha serpentinito, conforme o MAPA.

	Rocha serpentinito (%)	Especificação mínima (%)
Poder de Neutralização (% E_{CaCO_3})	70,67	67
CaO + MgO	42,02	38
Poder Relativo de Neutralização Total	48,37	45

Os resultados obtidos no teste de lixiviação da rocha com granulometria inferior a 3,327 mm, para a sua classificação quanto à periculosidade, estão relacionados na Tabela IV. O pH da mistura antes da adição do ácido e no final do teste de lixiviação foi de 9,61 e 7,70 respectivamente. Conforme recomendação da NBR 10005 (ABNT, 1987b), para pH superior a 7, determina-se o teor de cromo hexavalente e para efeito de classificação, o resultado é comparado com o valor referente a cromo total. Os resultados revelam que as concentrações dos elementos analisados no extrato lixiviado da rocha estão abaixo dos limites definidos no anexo G da norma NBR 10004 (ABNT, 1987a). Dessa forma, fica descartada a hipótese de a rocha ser classificada como resíduo de classe I – perigoso.

Tabela IV – Concentração dos elementos químicos no extrato do teste de lixiviação.

Elementos analisados	Concentração no lixiviado (mg/L)	NBR 10004 – Anexo G Limite máximo (mg/L)
Arsênio	< 0,0012	5,0
Bário	0,0201	100,0
Cádmio	0,0094	0,5
Chumbo	0,0876	5,0
Fluoreto	0,11	150,0
Mercurio	< 0,001	0,1
Prata	< 0,0006	5,0
Selênio	< 0,0011	1,0
Cromo hexavalente	< 0,050	5,0

4. COMENTÁRIOS GERAIS

A rocha serpentinito é constituída principalmente de dolomita, calcita e diopsídio. As características da rocha, quando avaliadas como corretivos de acidez, atendem os limites especificados pela legislação vigente.

A classificação preliminar da rocha serpentinito com granulometria abaixo de 3,327 mm assegura que se trata de um resíduo não perigoso, de acordo com a norma técnica NBR 10004 (ABNT, 1987a).

Diante dos resultados obtidos é possível afirmar que a rocha serpentinito possui potencial para aplicação na agricultura como corretivo de solos ácidos. Todavia, é necessária a realização de testes complementares para avaliar a sua solubilidade, assim como o seu efeito residual nas culturas.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e CETEM/MCT pelo apoio financeiro e infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho. A FERBASA pelo fornecimento das amostras.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Resíduos sólidos – Classificação: NBR 10004:1987. Rio de Janeiro: ABNT, set. 1987a.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Procedimento para Obtenção de Extrato de Lixiviado de Resíduos Sólidos: NBR 10005: 1987. Rio de Janeiro: ABNT, set. 1987b.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Procedimento para Obtenção de Extrato de Solubilizado de Resíduos Sólidos: NBR 10006: 1987. Rio de Janeiro: ABNT, set. 1987c.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Amostragem de Resíduos Sólidos: NBR 10007:1987. Rio de Janeiro: ABNT, set. 1987d.
- Brasil. Instrução Normativa nº 35, de 04 de Julho de 2006 Aprova as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura, na forma do anexo a esta Instrução Normativa. Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 12 jul. 2006. Seção 1, p. 32.
- Brasil. Instrução Normativa nº 28, de 27 de Julho de 2007 Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial – CGAL/DAS/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 31 jul.2007. Seção 1, p. 11.
- Filho, M.P.B.; Zimmermann, F.J.P. & Silva, O.F. Influência da escória silicatada na acidez do solo e na produtividade de grãos do arroz de terras altas. Ciênc. Agrotec., Lavras, v.28, n.2, p.323-331, mar./abr. 2004.
- ICDD. International Centre for Diffraction Data. PDF02 dataset, 2006.
- Moreira, A.; Castro, C.; Oliveira, F.A.; Salinet, L.H. & Sfredo, G.J. Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos de acidez do solo. Espaço & Geografia, v.9, n.2, p.163-177, 2006.
- Oliveira, M.R.C. & Martins, O. Caracterização e Classificação do resíduo sólido “pó do balão” gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: Estudo de um caso na região de Sete Lagoas / MG. Quim. Nova, v.26, n.1, p.5-9, 2003.
- Prado, R.M. & Fernandes, F.M. Escória de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo cultivado com cana-de-açúcar em vaso. Sci. Agric., v.57 n.4, p.739-744, out./dez. 2000.
- Silverol, A.C. & Filho, L.M. Utilização de pó de granito e manto de alteração de piroxenito para fertilização de solos. Ver. Brás. Agroecologia, v.2, n.1, p. 703-707, fev. 2007.