

Levantamento de resíduos e rejeitos e o potencial de diversificação de produtos da atividade mineral na região centro-oeste para agrominerais

Waste and tailings survey and the diversification potential of mineral activity products in the midwest region for agrominerais

Patrick dos Santos Alves
Bolsista PCI, Técnico Químico

Marisa Bezerra de Mello Monte
Supervisora, Engenheira Química, Dr^a.

Resumo

Neste trabalho foi avaliado 3 amostras de resíduos provenientes de 2 mineradoras localizadas na região Centro-Oeste do Brasil frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA para possível uso como remineralizadores. A amostra 1 apresentou uma distribuição granulométrica predominante (> 98,5%) como filler e as amostras 2 e 3 com percentuais próximos de 50% como farelo e de 34 a 21,6% como filler, respectivamente. Quanto ao requisito soma de bases, as amostras 1 e 2 apresentaram teores de 8,8 e 7,1%, respectivamente, abaixo do mínimo recomendado (9%), já a amostra 3 apresentou um valor acima (33,5%). O teor de K₂O foi superior a 1% em todas as amostras. O teor de quartzo (SiO₂) livre foi superior a 25% nas amostras 1 e 2, já na amostra 3 este valor ficou abaixo, correspondendo a 2,5%. Os teores dos elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg e Pb) ficaram abaixo do limite estabelecido para todas as 3 amostras de resíduos.

Palavras chave: Caracterização, resíduos, remineralizadores, rochagem.

Abstract

In this work 3 waste samples from 2 miners located in the Midwest region of Brazil were evaluated against the requirements specified by Normative Instruction 5 of MAPA for possible use as remineralizers. Sample 1 had a predominant particle size distribution (> 98.5%) as filler and samples 2 and 3 with percentages close to 50% as bran and 34 to 21.6% as filler, respectively. As for the total of bases requirement, samples 1 and 2 presented contents of 8.8 and 7.1%, respectively, below the minimum recommended (9%), while sample 3 presented a value above (33.5%). K₂O content was greater than 1% in all samples. The free quartz (SiO₂) content was higher than 25% in samples 1 and 2, but in sample 3 this value was below, corresponding to 2.5%. Potentially toxic element contents (As, Cd, Hg and Pb) were below the limit for all 3 residue samples.

Key words: Characterization, waste, remineralizers, rock.

1. Introdução

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) a região Centro-Oeste que contempla os estados de Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, além do Distrito Federal deve liderar mais uma vez a produção agrícola brasileira. A região produzirá 111,1 milhões de toneladas de grãos, de um total de 242,1 milhões de toneladas projetadas para a safra 2018/2019, correspondendo a 45,9% da produção do país (CONAB, 2019).

Para alcançar esta produção em solos ácidos e pobres em nutrientes é necessária a utilização de quantidades elevadas de fertilizantes, que englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção (OLIVEIRA, 2008). Segundo Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda) a produção nacional em 2018 foi de 8,17 milhões de toneladas de fertilizantes, culminando na importação de mais de 27 milhões de toneladas (ANDA, 2019). Portanto, a agricultura brasileira está bastante dependente dos fertilizantes e de seu mercado internacional, que torna o país vulnerável neste aspecto.

Uma tentativa de diminuir esta dependência seria o uso de fontes alternativas de nutrientes provenientes de rochas e agrominerais disponíveis nas proximidades das áreas de aplicação e plantio (VAN STRAATEN, 2010). Remineralização e rochagem são termos usados para designar uma técnica de fertilização natural capaz de recompor os nutrientes em solos empobrecidos pelo intemperismo/lixiviação, sem afetar o equilíbrio do meio ambiente. Por definição, remineralizador é um material de origem mineral que sofreu apenas redução e classificação de tamanho de partícula por processos mecânicos e que, quando aplicado ao solo, altera os seus índices de fertilidade, por meio da adição de macronutrientes e micronutrientes para as plantas, promovendo assim, a melhoria de suas propriedades físicas, físico-químicas ou da atividade biológica do solo (BRASIL, 2004).

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016, os remineralizadores devem apresentar algumas especificações e garantias mínimas, dentre estas, pode-se destacar: (i) ter especificação quanto a sua natureza física, ou seja, sua granulometria (filler, pó ou farelo); (ii) a soma de bases (CaO, MgO, K₂O) deve ser igual ou superior a 9% (p/p); (iii) teor de óxido de potássio (K₂O) igual ou superior a 1% (p/p); (iv) teor de quartzo (SiO₂) livre superior a 25% (v/v); (v) teores de elementos potencialmente tóxicos para: As < 15 ppm, Cd < 10 ppm, Hg < 0,1 ppm, Pb < 200 ppm (BRASIL, 2016).

2. Objetivo

O presente estudo tem por objetivo geral a caracterização tecnológica de 3 resíduos provenientes de 2 mineradoras localizadas na região Centro-Oeste frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para possível uso como remineralizadores. Dentre os objetivos específicos destacam-se: (i) classificação dos resíduos em relação a sua distribuição granulométrica; (ii) análise do teor de óxidos dos resíduos através da técnica de Fluorescência de Raios X; (iii) análise de quartzo e outras fases mineralógicas dos resíduos através da técnica de Difractometria de Raios X; (iv) análise da concentração dos principais elementos químicos que constituem os resíduos através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES) e Absorção Atômica (AAS).

3. Material e Métodos

3.1. Obtenção dos resíduos

As amostras com cerca de 50 kg foram obtidas de 2 mineradoras distintas localizadas na região Centro-Oeste. As amostras 1 e 2 foram obtidas da Pedreira Goiás Ltda localizada na Rodovia BR 060, Km 95, S/N, Abadiânia-GO que comercializa diferentes tamanhos de brita e pó de brita. Já a amostra 3 foi obtida da Brasil Minérios S/A localizada na Rodovia GO 164 - Km 16, S/N, São Luis de Montes Belos-GO que comercializa um concentrado de vermiculita.

3.2. Distribuição granulométrica

Inicialmente os 50 kg de cada amostra de resíduo foi submetida a secagem durante 24 h a 60° C, posteriormente, foi efetuada a homogeneização em pilha piramidal longitudinal, na qual foram quarteadas subamostras com cerca de 5 kg, utilizando uma delas para procedimento de distribuição granulométrica para as diferentes frações (+4,8 mm; -4,8 +2,8 mm; -2,8 +2,0 mm; -2,0 +0,84 mm; -0,84 +0,3 mm; e -0,3 mm). A distribuição granulométrica foi realizada por peneiramento a seco através de uma série de peneiras padrão no aparelho *Ro-tap*.

3.3. Fluorescência de raios X

A determinação química quantitativa elementar que compõe os resíduos foi realizada por análise de Fluorescência de Raios X (FRX) em um equipamento *PanAnalytical*, modelo *AXIOS MAX*, utilizando o método *standardless* (análise semi quantitativa) para leitura das amostras. Essas amostras foram preparadas por fusão na diluição de 1 para 10 utilizando como fundente a mistura de boratos ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2) da *Maxxifluxi*.

3.4. Difratomia de raios X

O difratograma de raios X foi obtido mediante a análise de aproximadamente 3,0 g de resíduos em pó, previamente homogeneizadas, em um equipamento *Bruker-D4 Endeavor*. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 em software *Bruker DiffracPlus*. Para determinação das diferentes fases minerais dos resíduos foi realizada uma análise quantitativa a partir dos dados de raios X. O cálculo foi realizado pelo método de refinamento de espectro multifásico total (Método de Rietveld), com software *Bruker AXS Topas*, v. 3.0.

3.5. Espectrometria de emissão óptica e absorção atômica

Para determinação dos elementos foi necessário a decomposição de cerca de 10 g de cada amostra através de abertura por água régia (HCl e HNO_3) para posterior leitura no ICP-OES modelo Optima DV 4300 (Perkin Elmer) de Al, Na, K, Ca, Mg, B, Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Cd, Pb, As, Mo, P e S. Para determinação de Hg a decomposição foi realizada com água régia (HCl e HNO_3) e soluções oxidantes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$) para posterior leitura em AAS modelo SpectrAA-55B (Agilent).

4. Resultados e Discussão

4.1. Distribuição granulométrica

Na Tabela 1 e 2 são apresentados os resultados da distribuição granulométrica a seco das 3 amostras de resíduos em estudo e as especificações de natureza física referente a classificação dos remineralizadores quanto a sua distribuição granulométrica, respectivamente. Pode-se observar que nenhuma das amostras de resíduos encontram-se totalmente enquadradas em uma classe (farelo, pó e filler). Porém, a amostra 1 mostra-se mais próxima da classificação de filler, uma vez que 98,5% da massa de partículas são passantes na peneira de 0,3 mm. Já as amostras 2 e 3 assemelham-se mais em relação as suas distribuições granulométricas, onde praticamente 50% da massa de partículas encontram-se na classificação farelo, concentrando-se nas frações -4,8 a +0,84 mm, os outros 34% encontram-se na classificação filler para a amostra 2 e 21,6% para a amostra 3.

Tabela 1. Distribuição granulométrica dos resíduos.

Tamanho (mm)	Massa Acumulada Passante (%)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
-4,8 +2,8	99,81	90,37	85,98
-2,8 +2,0	99,56	78,21	73,86
-2,0 +0,84	99,02	52,29	47,01
-0,84 +0,3	98,58	34,06	21,63
-0,30 (Fundo)	0,00	0,00	0,00

Tabela 2. Especificação de natureza física dos remineralizadores (BRASIL, 2016).

Especificação de Natureza Física	Garantia Granulométrica	
	Peneira	Partículas Passantes (p/p)
Filler	0,3 mm (ABNT nº 50)	100%
	2,0 mm (ABNT nº 10)	100%
Pó	0,84 mm (ABNT nº 20)	70% mínimo
	0,3 mm (ABNT nº 50)	50% mínimo
Farelo	4,8 mm (ABNT nº 4)	100%
	2,8 mm (ABNT nº 7)	80% mínimo
	0,84 mm (ABNT nº 20)	25% máximo

4.2. Fluorescência de raios X

A Tabela 3 apresenta a determinação semiquantitativa dos óxidos dos elementos para as 3 amostras de resíduos. A análise por FRX comprovou a presença majoritária de SiO₂ nas 3 amostras (43 a 65%), seguido de Al₂O₃ (11 a 18%) e Fe₂O₃ (6 a 8%), na amostra 3 o teor de MgO mostra-se significativo (22%). Embora todas as

3 amostras tenham obtido valores de K₂O maiores que 1%, em relação a soma de bases (CaO, MgO, K₂O), pode-se observar que somente a amostra 3 atingiu o critério mínimo de 9%, correspondendo ao valor de 33,5%, as amostras 1 e 2 obtiveram os valores de 8,8 e 7,1%, respectivamente.

Tabela 3. Teores dos óxidos dos resíduos.

Amostra	Teor (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	*PF
1	57,9	18,6	8,64	0,98	3,56	1,16	0,22	1,7	4,27	0,05	2,92
2	65,3	15,2	7,44	1,32	2,59	0,98	0,2	1,67	3,2	0,09	2,01
3	43,5	11,7	6,51	3,49	22,3	1,41	0,01	0,27	7,75	0,06	3,00

*Perda ao fogo

4.3. Difractometria de raios X

As Figuras 1, 2 e 3 mostram os difratogramas de raios X das amostras de resíduos 1, 2 e 3, além da quantificação dos teores dos minerais obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, respectivamente. Pode-se observar que os difratogramas obtidos das amostras 1 e 2 (Figuras 1 e 2) são praticamente idênticos mostrando a predominância do quartzo (SiO₂), correspondendo aos percentuais de 33,2 e 30,7%, respectivamente. De acordo com a Instrução Normativa nº 5 estes percentuais encontram-se acima do valor máxima permitido que corresponde a 25%. Porém, deve-se resaltar os elevados teores de biotita - K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂ e muscovita - KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂, todos minerais portadores de K. Já na amostra 3 (Figura 3) o teor de quartzo é de 2,5%, ou seja, 10 vezes menor ao limite máximo. Como era de se esperar, a amostra 3 possui elevado teor de vermiculita - (MgFe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O.

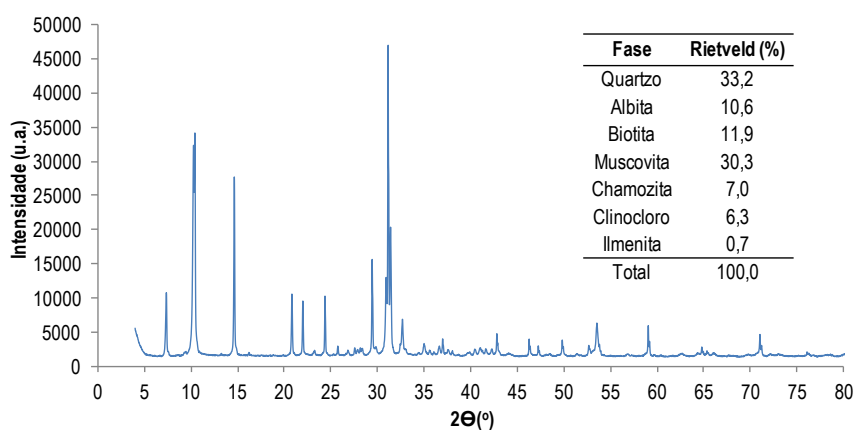


Figura 1. Difractograma de raios X e teor dos minerais (Amostra 1).

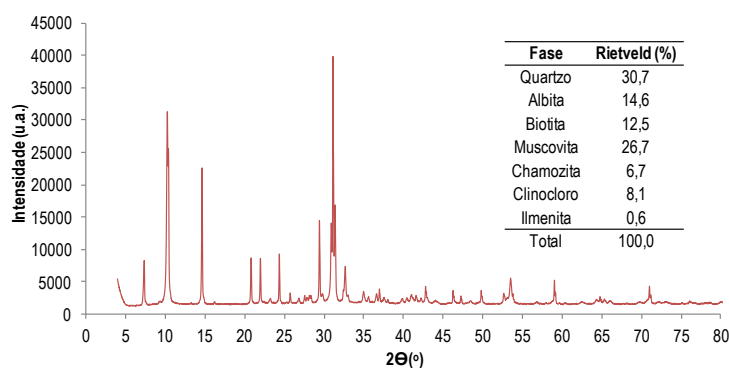


Figura 2. Difratoograma de raios X e teor dos minerais (Amostra 2).

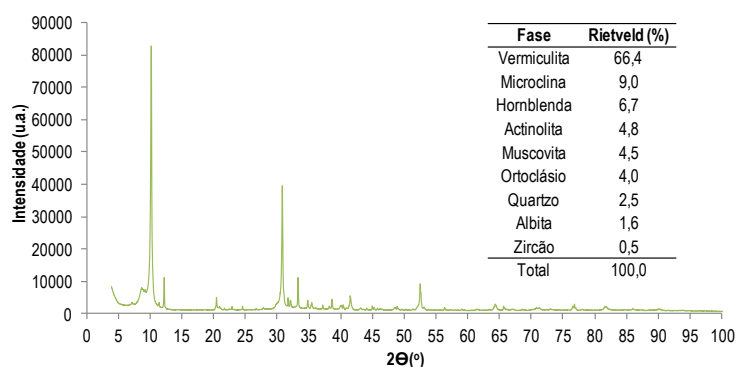


Figura 3. Difratoograma de raios X e teor dos minerais (Amostra 3).

4.4. Espectrometria de emissão óptica

A Tabela 4 mostra os principais elementos constituintes das 3 amostras de resíduos, pode-se perceber que todas as 3 amostras possuem os valores abaixo dos limites para a série de elementos potencialmente tóxicos que constam na Instrução Normativa nº 5, ou seja, As < 15 ppm, Cd < 10 ppm, Hg < 0,1 ppm e Pb < 200 ppm. Valores elevados de Al e Na em solos ácidos e com elevados índices de transpiração mostram-se preocupantes uma vez que a toxidez destes é um fator importante que limita a produtividade das diversas culturas. Sabe-se que os nutrientes são elementos essenciais para o crescimento e produção dos vegetais, sendo assim, pode-se observar também valores elevados de alguns macronutrientes primários nas amostras como o P, Ca e S (amostras 1 e 2) e, K e Mg (amostra 3), além é claro de alguns micronutrientes como Cu e Zn (amostras 1 e 2), Co e Mn (amostra 3) e Fe (amostras 1, 2 e 3).

Tabela 4. Principais elementos constituintes dos resíduos (Elementos tóxicos, macro e micronutrientes).

Amostra	Elementos (ppm)															
	Tóxicos				Macronutrientes						Micronutrientes					
	Hg	Cd	As	Pb	Al	Na	P	K	Ca	Mg	S	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
1	<0,05	0,06	<1,0	5,9	28900	<100	904	13000	3800	18300	500	30,7	62,2	50800	185	108
2	<0,05	0,03	<1,0	3,5	19100	100	703	8000	5000	11600	3400	24,9	62,5	37300	175	66
3	<0,05	0,02	<1,0	2,0	61500	1300	<50	73200	1200	108800	<100	61,9	3,6	41700	316	36

5. Conclusão

Este estudo avaliou por meio da caracterização tecnológica 3 amostras de resíduos frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA para possível uso como remineralizadores. Diante dos resultados obtidos, apresentados e discutidos no presente trabalho, pode-se concluir que o maior percentual em massa de partículas passantes na amostra 1 encontram-se como filler, já nas amostras 2 e 3, cerca de 50% encontram-se como farelo e 34% e 21,6% como filler, respectivamente. Todas as amostras apresentaram teor de K₂O maiores que 1%, já em relação a soma de bases (CaO, MgO, K₂O), somente a amostra 3 atingiu o critério mínimo de 9%. Com relação ao teor de quartzo (SiO₂) livre, as amostras 1 e 2 excederam o limite de 25%, correspondendo aos percentuais de 33,2 e 30,7%, respectivamente, já a amostra 3 encontra-se bem abaixo do limite correspondendo ao valor de 2,5%. A concentração dos elementos tóxicos As, Cd, Hg e Pb apresentaram-se abaixo dos limites estabelecidos pela Instrução Normativa nº 5, porém, apresentando índices elevados de Al e Na, além de alguns macro e micronutrientes.

6. Agradecimento

O CETEM gostaria de agradecer o fomento concedido pelo Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações e as mineradoras Pedreira Goiás Ltda e Brasil Minérios S/A que forneceram as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Série Histórica de Produção por Unidades da Federação. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acesso em: 20 set. 2019.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. Pesquisa Setorial: Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes. Disponível em: <http://anda.org.br/wp-content/uploads/2019/09/Principais_Indicadores_2019.pdf>. Acesso em: 20 set. 2019.

VAN STRAATEN, P. Rochas e Minerais como Fertilizantes Alternativos na Agricultura: Uma Experiência Internacional. In: Agrominerais para o Brasil. Eds. Francisco R. C. Fernandes, Adão B. da Luz, Zuleica C. Castilhos. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 303 p., 2010.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. (Redação dada pelo Decreto nº 8.384, de 2014), 44 p., 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 5, de 10 de Março de 2016. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, 8 p., 2016.